

Carla Maria Figueiredo Martins

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

Desenvolvimento de membranas para aplicação em células de combustível a alta temperatura

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves
Co-Orientadores: Professora Doutora Isabel Maria Rola Coelho
Professor Doutor João Paulo Serejo Goulão Crespo

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Madalena Alves Campos de
Sousa Dionísio Andrade
Arguente: Doutor Vítor Manuel Delgado Alves
Vogal: Doutora Luísa Alexandra Graça Neves

Desenvolvimento de membranas para aplicação em células de combustível a alta temperatura

“Copyright”

Eu, Carla Maria Figueiredo Martins, declaro que a Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicatória

Antes de qualquer agradecimento, quero destacar em dedicatória toda a gratidão que sinto pelos meus pais. A eles dedico esta tese!

É graças ao esforço que vocês optaram por fazer, que hoje posso dizer que tenho um curso. Desde o primeiro dia que disse que queria ir para a faculdade, nunca, em momento algum, existiu qualquer tipo de sentimento que me dissesse “Filha, se calhar é melhor pensares num caminho mais fácil para nós!”. Muito pelo contrário, apesar de reconhecerem que os tempos futuros não seriam fáceis, apoiaram-me completamente nessa minha vontade, sem vacilarem. Teria sido compreensível se tivessem optado por seguir um outro caminho....Eu sei, e como reconheço que poucos fariam o que fizeram, a vocês dedico e agradeço tudo o que fizeram por mim. Obrigada! Obrigada, mãe! Obrigada, pai!

Quero ainda dedicar este trabalho à memória da minha avó “*Milocha*”, és e serás sempre um exemplo de força para mim. Criaste os teus filhos com todo o amor que uma mãe pode dar a um filho, acarinhaste todos os teus netos e bisnetos com todo o carinho que uma avó pode dar a um neto, abraçaste todos os novos elementos da tua família, genros, noras...como se tratasse de um filho, foste mãe, avó, mulher, amiga...e para sempre terás o teu cantinho no meu coração. Saudade...

Agradecimentos

À Doutora Luísa Neves por toda a orientação que me deu, acompanhando sempre desde o primeiro momento. Agradeço a disponibilidade, que mesmo em momentos difíceis, conseguiu sempre arranjar um tempito. Agradeço também toda a partilha de conhecimentos científicos durante este período em que fui sua aluna. Aprendi bastante e agora são conhecimentos que trago comigo, obrigada! Quero ainda agradecer pelas folhas coloridas, são fantásticas! Por último, quero agradecer também o apoio, a compreensão e amizade demonstrados nos momentos difíceis... Obrigada!

À Professora Doutora Isabel Coelho e ao Professor Doutor João Paulo Crespo, pela motivação inicial para “embarcar” neste tema e pelo interesse mostrado em saber se tudo estava a correr bem.

Ao Professor Doutor Pedro Sebastião, do Instituto Superior Técnico, ao Fabian e à Alina, que colaboraram neste trabalho através dos ensaios de ressonância magnética nuclear. Agradeço pela forma acolhedora com que fui recebida no laboratório, e pelas horas de paciência e empenho de todos, na modelação e interpretação dos resultados. Agradeço ainda o apoio teórico e esclarecimento de dúvidas “existenciais” sobre o NMR.

Ao Doutor Vítor Alves, do Instituto Superior de Agronomia, pela enorme simpatia que lhe é característica. Por todos os ensinamentos práticos e teóricos sobre as propriedades mecânicas, pela disponibilidade demonstrada, mesmo em alturas complicadas. Muito obrigada!

A todo o pessoal do grupo BPEG por me terem acolhido e permitirem sempre um bom ambiente de trabalho. Quero fazer um agradecimento especial à Carla Daniel, Cristiana Torres, Joana Pais, Mónica Carvalheira, Rita Ferreira, Rita Valério, e Ana Rute pelos momentos de humor e boa disposição, em especial à hora do lanche. Obrigada por me permitirem sentir bem dentro do grupo. “Gosto”!

Ao dia do BioEng! Foi fantástico, toda a organização esteve de parabéns e com isso tive a oportunidade de estar em contacto com todas as pessoas do grupo fora do contexto do trabalho.

Ao Nuno Costa, pela colaboração e dicas nas análises de HPLC, e pelo esforço de tentar arranjar um “espacinho” na agenda para as minhas amostras.

À Luísa Lourenço, ao Henrique Marçal, à Cátia Silva, à Susana Costa, ao João Barbosa, ao Manuel Ferreira pela companhia e amizade ao longo destes anos, pelos momentos de diversão, por estarem sempre presentes, nos bons e maus momentos, por tudo! Obrigada!

Ao “*mister*” Luís Paiva, pela amizade e apoio, mostrando-se sempre disponível para ajudar nos momentos mais complicados!

Por último, mas não menos importantes, à minha família, pais, Gonçalo, Tia Maria, Tio António, Cristina, Vítor, Lara, pelo apoio incondicional que me têm dado desde sempre. Por me acarinharem sempre, por estarem sempre ao meu lado. Quero ainda agradecer à “tia” Rosa e ao Nuno, por me receberem e pelo apoio ao longo deste ano!

Obrigada a todos!

Resumo

O trabalho desenvolvido nesta tese teve como objectivo o desenvolvimento de novas membranas para aplicação em células de combustível a alta temperatura. Foram testadas membranas de *Nafion*® na sua forma protonada com dois tipos de espessura diferentes, *Nafion*® - 117 e *Nafion*® - 212 com 183 µm e 51 µm de espessura, respectivamente. As membranas de *Nafion*® mencionadas anteriormente foram modificadas através da incorporação de catiões de líquidos iónicos (n-dodeciltrimetilamónia, DTA⁺; 1-butil-3-metilimidazólio, BMIM⁺; feniltrimetilamónia, TMPA⁺).

Com o objectivo de verificar qual o efeito da presença do catião do líquido iónico, as membranas de *Nafion*® modificadas foram caracterizadas utilizando as seguintes técnicas: ensaios de propriedades mecânicas (extensão e perfuração), termogravimetria e H – NMR (Relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio). Adicionalmente, uma vez que este estudo visa a aplicação das membranas em células de combustível, foram também efectuados estudos de transporte de metanol, e de gases (N₂, O₂ e CO₂) puros e humidificados.

Comparando todos os resultados obtidos com os de uma membrana não modificada, verificou-se que é possível ajustar as propriedades das membranas consoante o catião incorporado e o seu grau de incorporação. A introdução de catiões volumosos de líquidos iónicos, altera o teor em água na membrana e o seu grau de estruturação, melhorando a estabilidade das mesmas a altas temperaturas (150°C), reduzindo o transporte de metanol e de gases e aumentando a resistência mecânica das membranas. Deste modo, para utilização de membranas modificadas de *Nafion*® com catiões de líquidos iónicos para aplicação em células de combustível a altas temperaturas, um compromisso entre as diferentes propriedades terá de ser encontrado; tendo em conta por um lado, a redução da mobilidade protónica, e por outro uma maior estabilidade a altas temperaturas e a redução da permeabilidade ao metanol e gases.

Palavras-Chave: Células de combustível, *Nafion*®, líquidos iónicos, permeabilidade ao metanol, resistência mecânica, H-NMR.

Abstract

The work developed in this thesis aimed the design of new membranes for application in fuel cells at high temperatures. Two different *Nafion*® membranes were tested in their protonated form, with two different thickness, *Nafion*® - 117 e *Nafion*® - 212 with 183 µm and 51 µm thick, respectively. *Nafion*® membranes have been modified through the incorporation of ionic liquids cations (n-dodecyltrimethylammonium – DTA⁺; 1-butyl-3-methylimidazolium – BMIM⁺; phenyltrimethylammonium – TMPA⁺).

In order to determine the effect of the presence of the ionic liquid cation, the modified *Nafion*® membranes were characterized using the following techniques: testing the mechanical properties (extension and perforation), thermogravimetry and H - NMR (nuclear magnetic resonance). Additionally, since this study envisages the application of these membranes in fuel cells, were also carried out transport studies of methanol and pure and humidified gases (N₂, O₂ and CO₂).

Comparing all the results with those of an unmodified *Nafion*® membrane, it was found that it is possible to adjust the properties of the membranes depending on the incorporated cation and its degree of incorporation. The introduction of bulky ionic liquids cations, changes the water content in the membrane and its degree of structure, improving their stability at high temperatures (150 ° C), reducing the transport of methanol and gases and increasing the mechanical strength of the membranes. Thus, for the application of modified *Nafion*® membranes with cations of ionic liquids in fuel cells at high temperatures, a compromise between different properties must be found, taking into account in one hand, the reduction of proton mobility, and in the other hand a higher stability at high temperatures and a reduced permeability to methanol and gases.

Keywords: Fuel cells, *Nafion*®, ionic liquids, methanol permeability, mechanical strength, H-NMR.

Índice Geral

1	Introdução	1
2	Materiais e Métodos	11
2.1	Materiais	11
2.2	Métodos	13
2.2.1	Incorporação dos catiões de líquidos iónicos nas membranas de <i>Nafion</i> ®	13
2.2.2	Ensaio de termogravimetria	13
2.2.3	Ensaio de permeação ao metanol	14
2.2.4	Ensaio de permeação aos gases	16
2.2.5	Determinação das propriedades mecânicas	19
2.2.6	Relaxação <i>spin</i> -rede do protão de hidrogénio (<i>H-NMR</i>)	21
3	Resultados e Discussão.....	25
3.1	Cinética de incorporação.....	25
3.2	Termogravimetria	27
3.3	Ensaio de permeação ao metanol	29
3.4	Ensaio de permeação gasosa.....	32
3.5	Propriedades mecânicas	36
3.5.1	Ensaio de extensão	36
3.5.2	Ensaio de perfuração	39
3.6	Relaxação <i>spin</i> -rede do protão de hidrogénio (<i>H-NMR</i>).....	40
4	Conclusão	47
5	Trabalho Futuro	49

6	Bibliografia.....	51
7	Anexos.....	A
	Anexo 1	A
	Anexo 2	C
	Anexo 3	D
	Anexo 4	E
	Anexo 5	F

Índice de Figuras

Figura 1.1 Representação esquemática de uma célula de combustível ^[7]	2
Figura 1.2 Representação esquemática de uma célula de combustível de metanol ^[3]	4
Figura 1.3 Estrutura química do <i>Nafion</i> ® ^[10, 13]	7
Figura 1.4 Mecanismo de transporte de prótons ^[9, 15]	7
Figura 2.1 Instalação para ensaios de permeação ao metanol (1 – Magnete; 2 – Placa de agitação; 3 – Membrana.)	14
Figura.2.2 Instalação para ensaios de permeação aos gases (1 – Compartimento de alimentação; 2 – Compartimento de permeado; 3 – Purga; 4 – Purga; 5 – Banho de água; 6 – Transdutores de pressão (IP); 7 – Termóstato (CT); 8 – Gás de alimentação)	16
Figura 2.3 Instalação para ensaios de permeação aos gases húmidos (1 – Compartimento de alimentação; 2 – Compartimento de permeado; 3 – Purga; 4 – Purga; 5 – Banho de água; 6 – Transdutores de pressão (IP); 7 – Termóstato (CT1); 8 – Gás de alimentação; 9 – Banho de água; 10 – Termóstato (CT2); 11 – Higrómetro (IH))	18
Figura 2.4 Texturómetro <i>TA XT Texture Analyser</i>	19
Figura 2.5 Texturómetro equipado para ensaios de extensão	19
Figura 2.6 Texturómetro equipado para ensaios de perfuração	20
Figura 2.7 Diagrama Tensão - Alongamento ^[30]	21
Figura 2.8 Espectrómetro de campo cíclico rápido	22
Figura 3.1 Grau de incorporação dos diferentes catiões ao longo do tempo de contacto: (a) <i>Nafion</i> ® - 212 e (b) <i>Nafion</i> ® - 117	26
Figura 3.5 Peso de membrana (%) em função da temperatura (°C): (a) <i>Nafion</i> ® – 212; (b) <i>Nafion</i> ® – 117.	27
Figura 3.6 Massa água / Massa de membrana seca em função da temperatura (°C): (a) <i>Nafion</i> ® - 212; (b) <i>Nafion</i> ® - 117	29
Figura 3.2 Permeabilidade ao metanol nas membranas de <i>Nafion</i> ® - 212 e <i>Nafion</i> ® - 117	30

Figura 3.3 Permeabilidade aos gases em função do Diâmetro de <i>Lennard-Jones</i> do gás: (a) <i>Nafion</i> ® - 212; (b) <i>Nafion</i> ® - 117.	33
Figura 3.4 Exemplos de curvas de tensão-deformação, resultantes dos ensaios de extensão, das membranas de <i>Nafion</i> ® - 212 modificadas e não modificadas	37
Figura 3.7 Relaxação <i>spin</i> -rede do próton (s^{-1}) em função da frequência de <i>Larmor</i> (Hz) para o <i>Nafion</i> ® - 112/ H^{+} à temperatura ambiente ^[31]	41
Figura 3.8 Dependência da frequência da relaxação <i>spin</i> -rede do próton com a temperatura: (a) <i>Nafion</i> ® - 212/TMPA ⁺ ; (b) <i>Nafion</i> ® -212/DTA ⁺ ; (c) <i>Nafion</i> ® -212/BMIM ⁺	42
Figura 3.9 Ajustes nos resultados da variação da relaxação <i>spin</i> -rede em função da frequência de <i>Larmor</i> (T=30°C): (a) <i>Nafion</i> ® - 212/TMPA ⁺ ; (b) <i>Nafion</i> ® - 212/DTA ⁺ ; (c) <i>Nafion</i> ® - 212/BMIM ⁺	43
Figura 3.10 Coeficiente de difusão (m^2/s) em função da temperatura (°C) para as membranas de <i>Nafion</i> ® - 212 incorporadas com cátions de líquidos iônicos.	45
Figura 7.1 Permeabilidade aos gases em função do volume de catião incorporado/Volume de membrana (v/v): (a) Oxigênio – O ₂ ; (b) Azoto – N ₂ ; (c) – Dióxido de Carbono – CO ₂	D
Figura 7.2 Permeabilidade aos gases em função do teor em humidade (%): (a) O ₂ - <i>Nafion</i> ® - 117; (b) O ₂ - <i>Nafion</i> ® - 212; (c) N ₂ - <i>Nafion</i> ® - 117; (d) N ₂ - <i>Nafion</i> ® - 212; (e) CO ₂ - <i>Nafion</i> ® - 117; (f) CO ₂ - <i>Nafion</i> ® - 212.	E

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Características dos diferentes tipos de células de combustível ^[4, 10]	3
Tabela 1.2 Propriedades de membranas de permuta catiônica comercialmente disponíveis ^[11, 12] ..	6
Tabela 2.1 Propriedades dos catiões de líquidos iônicos	12
Tabela 3.1 Redução da permeabilidade ao metanol nas membranas de <i>Nafion</i> ® incorporadas face à membrana na forma protonada.	30
Tabela 3.2 Redução da permeabilidade ao metanol: comparação com diferentes métodos de modificação do <i>Nafion</i> ® presentes na literatura.....	31
Tabela 3.3 Propriedades dos gases.....	32
Tabela 3.4 Redução da permeabilidade aos gases nas membranas de <i>Nafion</i> ® incorporadas face ao <i>Nafion</i> ® na forma protonada.	34
Tabela 3.5 Comparação entre a permeabilidade aos gases puros e a permeabilidade aos gases humidificados nas membranas de <i>Nafion</i> ® - 212 e 117 na forma protonada.....	35
Tabela 3.6 Permeabilidade aos gases humidificados nas membranas de <i>Nafion</i> ®.....	36
Tabela 3.7 Propriedades mecânicas: ensaios de tensão na ruptura	37
Tabela 3.8 Comparação entre os valores das propriedades mecânicas fornecidos pela DuPont® (50%HR e a 23°C) e os resultados obtidos à temperatura ambiente.	39
Tabela 3.9 Resultados obtidos nos ensaios de perfuração.....	40
Tabela 3.10 Parâmetros calculados através dos ajustes para as membranas de <i>Nafion</i> ® - 212 modificadas a T=30°C.....	44
Tabela 7.1 Grau de incorporação (em percentagem) dos diferentes catiões para as membranas de <i>Nafion</i> ® modificadas	B
Tabela 7.2 Permeabilidade ao metanol nas membranas de <i>Nafion</i> ® - 212	C
Tabela 7.3 Permeabilidade ao metanol nas membranas de <i>Nafion</i> ® - 117	C
Tabela 7.4 Permeabilidade aos gases puros nas membranas <i>Nafion</i> ®.....	D

Tabela 7.5 Parâmetros calculados através dos ajustes para a membrana de <i>Nafion</i> ® - 212/DTA ⁺ e <i>Nafion</i> ® - 212/TMPA ⁺	F
--	---

Tabela 7.6 Parâmetros calculados através dos ajustes para a membrana de <i>Nafion</i> ® - 212/BMIM ⁺	G
---	---

Tabela 7.7 Coeficiente de difusão (10^{-11} m ² /s) entre 30°C e 80°C para as diferentes membranas de <i>Nafion</i> ® - 212 incorporadas com cátions de líquidos iônicos.	H
--	---

Abreviaturas

AFC	Células de combustível alcalinas (<i>Alkaline Fuel Cells</i>)
BMIM ⁺ BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
DMFC	Células de combustível de metanol (<i>Direct Methanol Fuel Cells</i>)
DTA ⁺	Cloreto de n-dodeciltrimetilamónia
EIS	Espectroscopia de impedância electroquímica
IEC	Capacidade de troca iónica (<i>Ionic Exchange Capacity</i>)
H-NMR	Relaxação <i>spin</i> -rede do protão de hidrogénio
MCFC	Células de combustível de carbonato fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cells</i>)
EW	Peso equivalente (<i>Equivalent Weight</i>)
MEA	Unidade electroquímica (Membrane electrode assembly)
PAFC	Células de combustível de ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cells</i>)
PEM	Membrana de permuta iónica (<i>Polymer exchange Membrane</i>)
PEMFC	Células de combustível de membrana de permuta protónica (<i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / Proton Exchange Membrane Fuel Cells</i>)
PTFE	Politetrafluoroetileno
SOFC	Células de combustível de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cells</i>)
SO ₃ ⁻	Grupo sulfónico
TMPA ⁺	Cloreto de feniltrimetilamónia
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de raios x

Variáveis

C_A	Concentração da alimentação (mol/dm ³)
C_B	Concentração do permeado (mol/dm ³)
D	Coeficiente de difusão global (m ² /s)
E	Módulo de <i>Young</i> (Pa)
F	Força (N)
l	Espessura (m)
l_i	Distância inicial (m)
l_f	Distância final (m)
l_{min}	Distância de deslocamento mínima (m)
$l_{máx}$	Distância de deslocamento máxima (m)
P	Permeabilidade (m ² /s)
P_{alim}	Pressão da alimentação (bar)
P_{perm}	Pressão do permeado (bar)
R_1	Relaxação <i>spin</i> -rede (s ⁻¹)
S	Área de secção recta (m ²)
T	<i>Tesla</i>
T_1	Tempo de relaxação <i>spin</i> -rede (s)

Letras gregas

β	Parâmetro geométrico da célula (m)
ε	Alongamento
σ	Tensão (Pa)
ν_L	Frequência de <i>Larmor</i> (Hz)
ω	Frequência (Hz)

1 Introdução

O progresso na nossa sociedade tem sido acompanhado com um elevado aumento do consumo de energia. Cerca de 80% da energia consumida mundialmente é proveniente de energias fósseis^[1]. Esta situação tem vindo a trazer muitas preocupações, quer a nível ambiental quer a nível social. O uso excessivo dos combustíveis fósseis tem um enorme impacto ambiental, já que a combustão desta fonte não renovável de energia é a principal origem de emissão de dióxido de carbono para a nossa atmosfera. Como o dióxido de carbono tem a capacidade de absorver a radiação infravermelhos na atmosfera, a temperatura estabiliza, provocando assim o efeito de estufa que contribui para o aquecimento global do planeta^[2]. Devido ao agravamento dos níveis de emissões destes gases para a atmosfera é crucial o desenvolvimento de fontes de energia alternativas. Com esta situação apareceu o novo conceito de “energia verde”, para proteger, preservar e melhorar o ambiente para a geração actual e para as futuras, promovendo assim um desenvolvimento sustentável.

Ao longo dos últimos anos, surgiram equipamentos alternativos para a conversão de energia, sendo as células de combustível um dos exemplos mais promissores actualmente.

Uma célula de combustível é um equipamento electroquímico que converte continuamente energia química em energia eléctrica^[3]. As principais vantagens das células de combustível são o facto de não serem poluentes, possuírem uma elevada densidade energética, que por sua vez é consequência de uma elevada eficiência de conversão energética (70 – 80%), produzem pouco ruído ou nenhum, e têm custos reduzidos de manutenção^[4-6]. Podem funcionar continuamente enquanto for fornecido combustível, ao contrário das baterias convencionais, às quais têm sido equiparadas.

Basicamente, uma célula de combustível é constituída por um electrólito (condutor de protões) que está em contacto com um ânodo e um cátodo, como se pode observar na figura 1.1.

Numa célula de combustível, alimenta-se o ânodo (eléctrodo negativo) com o combustível, por exemplo hidrogénio ou metanol, e no cátodo (eléctrodo positivo) faz-se passar um oxidante, que geralmente é o oxigénio puro ou ar^[7].

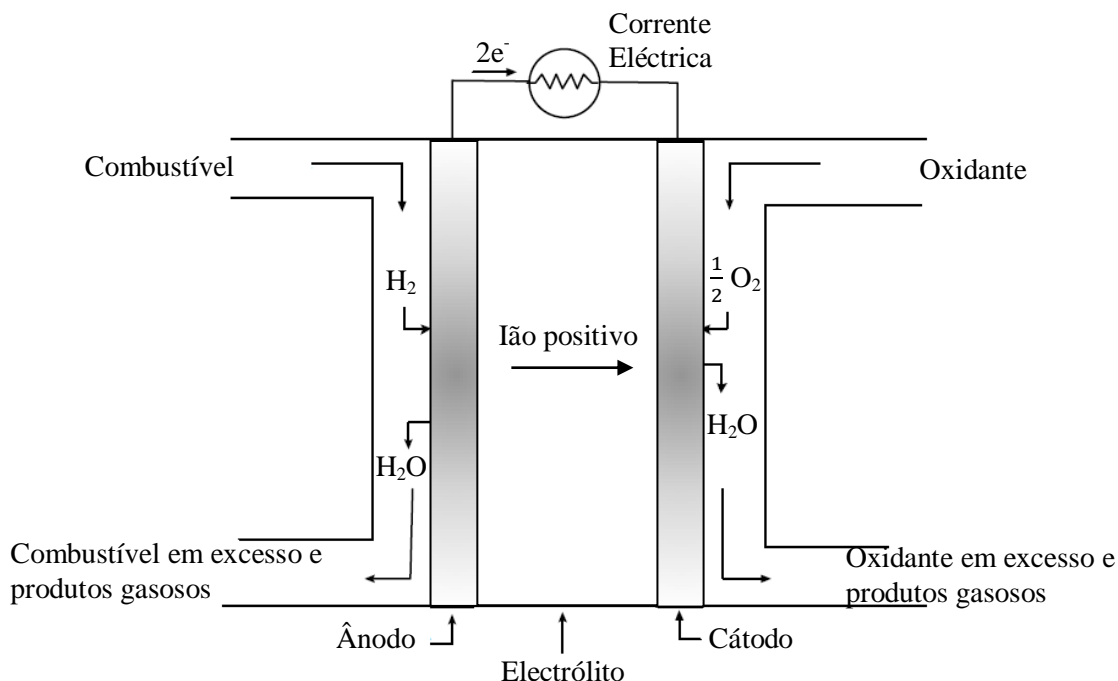


Figura 1.1 Representação esquemática de uma célula de combustível^[7]

Neste processo destacam-se quatro etapas essenciais:

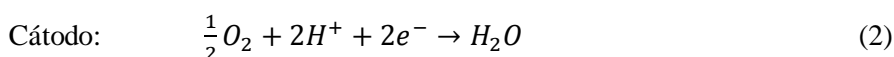
1 – O hidrogénio, ou outro combustível, flui através de canais até ao ânodo. O oxigénio proveniente do ar flui até ao cátodo.

2 – No ânodo, o hidrogénio é dissociado em electrões e protões devido à reacção catalítica com um catalisador (por exemplo, a platina). Os protões são transportados através do electrólito (por exemplo, uma membrana polimérica de permuta iónica) até ao cátodo.



3 – Os electrões livres circulam livremente como corrente eléctrica até ao cátodo.

4 – No cátodo, os electrões e os protões combinam-se com o oxigénio formando água^[8, 9].



As células de combustível são classificadas de acordo com o tipo de electrólito que utilizam. De entre as várias células de combustível existentes actualmente, destacam-se as seguintes:

- Células de combustível de membrana de permuta protónica (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell / Proton Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFC*);

- Células de combustível de metanol (*Direct Methanol Fuel Cells – DMFC*);
- Células de combustível alcalinas (*Alkaline Fuel Cells – AFC*);
- Células de combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells – PAFC*);
- Células de combustível de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells – MCFC*);
- Células de combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells – SOFC*)^[4].

Na tabela 1.1 encontram-se as principais características dos vários tipos de células de combustível.

Tabela 1.1 Características dos diferentes tipos de células de combustível^[4, 10]

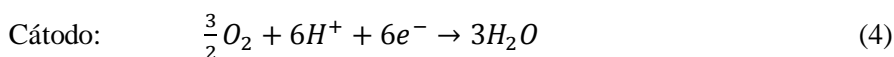
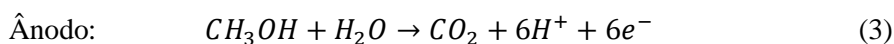
	<i>PEMFC</i>	<i>DMFC</i>	<i>AFC</i>	<i>PAFC</i>	<i>MCFC</i>	<i>SOFC</i>
Electrólito	Polímero ou sólido ácido	Polímero	KOH e água	Ácido Fosfórico	Carbonato fundido	Ítrio - ZrO ₂ estabilizado
Temperatura de funcionamento	50 - 200°C	0 - 60°C	50 - 200°C	150 - 220°C	600 - 700°C	700 - 1000°C
Portador de carga	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Combustível	H ₂	Metanol	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO

Neste trabalho foram estudadas as *PEMFC* e em especial as *DMFC*. Ambas utilizam como electrólito uma membrana polimérica, cuja principal função é permitir o transporte dos protões do ânodo para o cátodo.

As células de combustível de metanol (*DMFC*) são em quase tudo idênticas às *PEMFC*. A principal característica que as distingue é o facto de nas *DMFC* se utilizar o metanol como combustível em vez do hidrogénio. Uma célula de combustível de metanol possui uma membrana polimérica sólida que funciona como um electrólito ácido, onde o metanol e a água reagem electroquimicamente (o metanol é electro-oxidado) no ânodo, por contacto com um catalisador, obtendo-se como produtos dióxido de carbono (CO₂), protões (H⁺) e electrões (e⁻)^[3]. O uso de um electrólito ácido torna-se vantajoso no sentido de facilitar a rejeição do CO₂, uma vez que se formam carbonatos insolúveis nos electrólitos alcalinos.

Os protões produzidos no ânodo migram através da membrana de permuta protónica para o cátodo, onde reagem com o oxigénio produzindo água. Os electrões produzidos no ânodo possuem energia livre consequente da reacção e circulam através de um circuito externo,

possibilitando, por exemplo, a aplicação dessa energia eléctrica num motor^[3]. As reacções que ocorrem no ânodo e no cátodo são, respectivamente:



A figura 1.3 representa esquematicamente o funcionamento de uma célula de combustível de metanol.

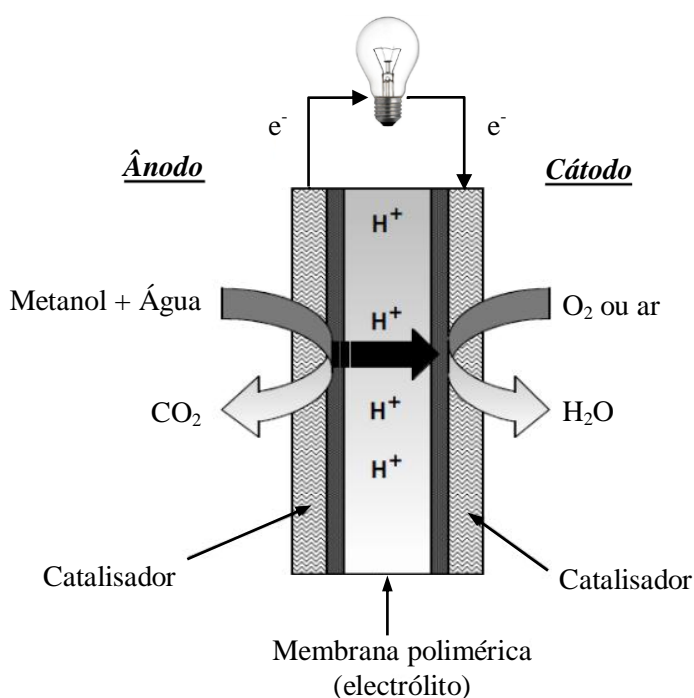


Figura 1.2 Representação esquemática de uma célula de combustível de metanol^[3]

Existe um grande interesse na utilização das células de combustível de metanol, uma vez que o metanol apresenta algumas vantagens relativamente ao hidrogénio. Em termos de volume, o metanol líquido possui o dobro da densidade energética do hidrogénio líquido; pode ser facilmente manuseado e armazenado em equipamentos tradicionais e por fim, a sua produção é bastante eficiente e económica podendo ser produzido através de combustíveis fósseis ou através de fontes renováveis, como a biomassa. O metanol é electroquimicamente menos activo que o hidrogénio, no entanto, possui elevada reactividade quando comparado com outros compostos orgânicos. Uma vez que o metanol possui uma molécula simples, o número de reacções no ânodo é pequeno, promovendo assim uma diminuição na necessidade de catalisadores complexos^[5]. Todos estes factores tornam as *DMFC* fontes de energia bastante

atractivas, especialmente para sistemas de baixo consumo de energia, como equipamentos eléctricos portáteis.

No entanto, a utilização de *DMFC* apresenta algumas desvantagens. A cinética de oxidação do metanol é mais lenta quando comparada com o hidrogénio; há libertação de CO_2 , o que perturba o fluxo no ânodo e provoca limitações no transporte do metanol no catalisador; o desempenho da célula está bastante dependente da permeação ao metanol através da membrana polimérica, e um elevado fluxo de água retarda o transporte do oxigénio no catalisador. É principalmente por estas razões que as *DMFC* ainda não se encontram completamente optimizadas, no sentido de ser possível a sua comercialização^[5].

Vários grupos de investigação têm efectuado estudos no sentido de identificar qual o passo limitante para melhorar o funcionamento/performance de uma *DMFC*. Na literatura, a membrana de permuta iónica (*PEM*) é muitas vezes descrita como sendo um dos factores mais importantes a estudar.

A membrana de permuta iónica deverá apresentar as seguintes características necessárias para o bom funcionamento de uma *DMFC*:

- Estabilidade química e electroquímica durante o funcionamento da célula (elevada resistência a oxidação, redução e hidrólise);
- Estabilidade e resistência mecânica a altas temperaturas;
- Propriedades químicas compatíveis com a unidade electroquímica (*MEA – Membrane Electrode Assembly*);
- Baixa permeabilidade ao metanol, oxigénio e dióxido de carbono;
- Elevado transporte de água para manter constante o conteúdo de água e prevenir desidratação local;
- Elevada condutividade protónica;
- Custos de produção compatíveis com a aplicação^[3].

Para além disso, a hidratação e a espessura da membrana são características importantes a ter em conta no que diz respeito ao desempenho das células de combustível, uma vez que influencia a sua mobilidade/conductividade protónica.

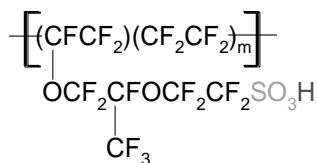
Ao longo dos anos, foram aparecendo vários tipos de membranas de permuta iônica que se encontram comercialmente disponíveis para utilização em células de combustível. Na tabela 1.2 apresentam-se algumas propriedades dessas membranas, tais como, o tipo de membrana, a capacidade de troca iônica (*IEC*), a espessura e a condutividade a 30°C.

Tabela 1.2 Propriedades de membranas de permuta catiônica comercialmente disponíveis^[11, 12]

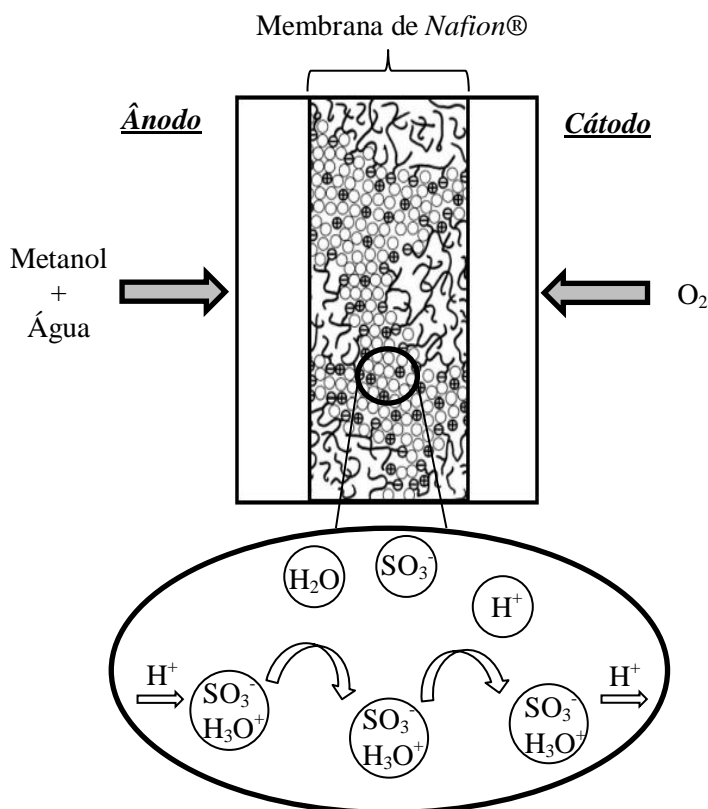
Membrana	Tipo de membrana	IEC (meq/g)	Espessura (mm)	Condutividade (S/cm) a 30°C e 100% Humidade relativa
Asahi Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japão				
<i>K 101</i>	Poliarileno sulfonado	1.4	0.24	0.0114
Asahi Glass Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japão				
<i>CMV</i>	Poliarileno sulfonado	2.4	0.15	0.0051
<i>DMV</i>	Poliarileno sulfonado	-	0.15	0.0071
<i>Flemion®</i>	Perfluorada	-	0.15	-
Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, EUA				
<i>MC 3470</i>	-	1.5	0.6	0.0075
<i>MC 3142</i>	-	1.1	0.8	0.0114
Ionics Inc., Watertown, MA 02172, EUA				
<i>61AZL386</i>	-	2.3	0.5	0.0081
<i>61AZL389</i>	-	2.6	1.2	-
<i>61CZL386</i>	-	2.7	0.6	0.0067
DuPont Company, Wilmington, DE 19898, EUA				
<i>Nafion® 117</i>	Perfluorada	0.9	0.183	0.0133
<i>Nafion® 212</i>	Perfluorada	0.9	0.051	-
<i>Nafion® 901</i>	Perfluorada	1.1	0.4	0.0105
Pall RAI Inc., Hauppauge, NY 11788, EUA				
<i>R-1010</i>	Perfluorada	1.2	0.1	0.0333

Apesar de existirem vários tipos de membranas de permuta iônica possíveis de serem aplicadas em *PEMFC* e *DMFC*, é a membrana da DuPont® (*Nafion®*) que é frequentemente utilizada.

O *Nafion®* é um copolímero obtido por copolimerização do comonomero éter vinílico perfluorado com o monómero tetrafluoroetileno (monómero do *Teflon®* - *PTFE*)^[13]. Como se pode observar na figura 1.3, o *Nafion®* possui um esqueleto de *PTFE* que lhe confere regiões extremamente hidrofóbicas, enquanto que o grupo ácido sulfônico (HSO_3) existente no final das cadeias laterais lhe confere zonas bastante hidrofílicas^[14-16].

Figura 1.3 Estrutura química do Nafion®^[10, 13]

A membrana de Nafion® possui inúmeras vantagens que a tornam superior às outras membranas de permuta iónica, sendo por isso, o material recorrente na aplicação em PEMFC e DMFC. Dessas vantagens destaca-se o facto de possuir maior longevidade (> 60.000 h em PEMFC) e elevada mobilidade protónica^[14]. A elevada mobilidade protónica deve-se ao facto da membrana de Nafion® combinar regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, que promovem canais que possibilitam um transporte bastante eficiente de protões. Por esta razão, a quantidade de água que se encontra dentro da membrana desempenha um papel importante no transporte dos protões do ânodo para o cátodo. Por sua vez, o grupo ácido sulfónico que se encontra presente no fim das cadeias laterais, estando em contacto com a água, ou seja, quando está na sua forma hidratada ($\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$), também contribui eficientemente para a mobilidade protónica, como se encontra ilustrado na figura 1.4^[15]. No que diz respeito ao domínio hidrofóbico do Nafion®, este promove ao polímero estabilidade química e térmica, boa resistência mecânica, e previne que o mesmo se dissolva na água^[11, 14-16].

Figura 1.4 Mecanismo de transporte de protões^[9, 15]

No entanto, as membranas de *Nafion*® não preenchem completamente todos os requisitos de uma *PEM* ideal para as *DMFC*. É importante referir que possuem elevada permeabilidade ao metanol, elevado custo (entre 900 – 1000 US\$/m²) e perdem, significativamente, a condutividade protónica com a diminuição do seu teor em água a temperaturas superiores a 100°C, tendo por isso um limite de temperatura baixo (< 80°C) para a sua aplicação. Requerem também elevada humidade, o que reduz a eficiência da reacção de redução do oxigénio^[14, 16]. É ainda importante referir que, sendo a temperatura de operação das *DMFC* inferior a 80°C, também devido à viabilidade da membrana, a cinética de oxidação do metanol também se torna mais lenta, uma vez que esta é favorecida com o aumento de temperatura.

Como foi referido anteriormente, as membranas de *Nafion*® apresentam uma elevada permeabilidade ao metanol, no entanto, esta desvantagem pode ser contornada se a espessura das membranas for maior uma vez que promove uma redução no fluxo de metanol mas aumenta a resistência iónica. Deste modo, é fundamental saber contrabalançar estes dois parâmetros. As membranas de *Nafion*® - 112 (51 µm de espessura e peso equivalente 1100 g/mol) são frequentemente utilizadas nas *PEMFC*, enquanto nas *DMFC* utilizam-se as membranas de *Nafion*® - 117 (183 µm de espessura e peso equivalente 1100 g/mol)^[16].

Com o reconhecimento das limitações do *Nafion*® quer a nível da permeabilidade ao metanol, quer a nível da diminuição do teor em água com o aumento de temperatura e consequente redução da mobilidade protónica, tem-se realizado uma enorme procura de alternativas às membranas de *Nafion*®. De entre elas destacam-se as membranas baseadas em polímeros aromáticos sulfonados, tais como, poliétersulfonas, poliamidas, poli(oxi-2,6-dimetil-p-fenilenos), poliétercetonas e polibenzimidazóis^[17]. Na avaliação destas alternativas, concluiu-se que a maioria permite diminuir a permeabilidade ao metanol, devido à sua baixa compatibilidade com o metanol e devido ao seu esqueleto rígido. No entanto, ao efectuar-se um balanço das suas outras propriedades, as membranas estudadas possuem um conflito entre a diminuição da permeabilidade ao metanol e o aumento da resistência iónica.

Uma outra alternativa muito recorrente é a modificação das membranas de *Nafion*® para diminuir a permeabilidade ao metanol, e possibilitar a contenção da água, na sua estrutura, a altas temperaturas (> 100°C).

O trabalho desenvolvido nesta tese propõe uma tentativa de resolver o conflito entre a diminuição da permeabilidade ao metanol e o aumento da resistência iónica, e a capacidade de reter a água a altas temperaturas, através da modificação das membranas de *Nafion*® por incorporação de catiões de líquidos iónicos^[17].

Líquidos iónicos são compostos, que no caso dos processos com membranas, têm sido frequentemente utilizados na modificação de membranas para células de combustível^[17-24]. Consistem em espécies iónicas, possuindo um catião orgânico e um anião inorgânico ou orgânico. Os líquidos iónicos possuem elevada condutividade eléctrica, elevada mobilidade iónica e boa estabilidade química e térmica^[24].

As membranas de *Nafion*® são membranas de permuta catiónica, o que significa que, na presença de um electrólito, ocorre troca de catiões, entre a membrana e o electrólito. No caso da modificação das membranas de *Nafion*® com líquidos iónicos, é expectável que as membranas de *Nafion*® adquiram as propriedades químicas e físicas associadas à incorporação dos catiões dos líquidos iónicos. De um modo geral, é esperado que a introdução de catiões de líquidos iónicos altere o modo de estruturação da água, o que pode melhorar a estabilidade da membrana a altas temperaturas, pode reduzir a permeabilidade ao metanol, mas também pode reduzir a mobilidade protónica, uma vez que os protões associados aos grupos sulfónico (SO_3^-) são trocados pelos catiões do líquido iónico, que são naturalmente, catiões menos móveis^[23].

Esta tese vem no seguimento do trabalho de investigação efectuado por Neves *et al*^[20, 22-24], cujo objectivo foi desenhar membranas de *Nafion*® incorporadas com diferentes catiões de líquidos iónicos, visando a sua aplicação em células de combustível. Foi desenvolvida e caracterizada a membrana de *Nafion*® - 112 modificada, tomando em consideração que a utilização de membranas de menor espessura aumenta a eficiência energética nas células de combustível devido à redução da resistência iónica (espessura da membrana – 51 μm). Após a incorporação dos catiões de líquidos iónicos, as membranas de *Nafion*® modificadas foram caracterizadas recorrendo às seguintes técnicas: espectroscopia fotoelectrónica de raio-x (*XPS*), espectroscopia de impedância electroquímica (*EIS*), análise por termogravimetria, relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio (*H-NMR*) e estudos de permeabilidade ao metanol e aos gases (N_2 , O_2 , H_2 e CO_2). Concluiu-se que a membrana de *Nafion*® - 112 modificada com catiões de líquido iónico apresenta uma menor mobilidade protónica, sendo no entanto mais estável a altas temperaturas, e apresenta menor permeabilidade ao metanol e gases, quando comparada com uma membrana de *Nafion*® -112 na forma protonada.

O objectivo do trabalho desta tese é o desenvolvimento e caracterização de membranas, através da modificação das membranas de *Nafion*® por incorporação com catiões de líquidos iónicos, para aplicação em células de combustível a altas temperaturas. Este objectivo passa por conseguir desenvolver membranas que, face às membranas de *Nafion*® na sua forma protonada, tenham maior estabilidade química e térmica, maior resistência mecânica, menor permeabilidade ao metanol e aos gases (CO_2 , N_2 e O_2), sem que a mobilidade protónica seja

profundamente afectada. A determinação das propriedades mecânicas (extensão e perfuração), das membranas, torna-se relevante no sentido de avaliar o quanto se conseguiu aumentar a resistência mecânica face à membrana de *Nafion*® não modificada. Dois tipos diferentes de membranas de *Nafion*®, com diferente espessura, foram modificados com catiões de líquidos iónicos (*Nafion*® - 212 e *Nafion*® - 117). As propriedades mecânicas das membranas de *Nafion*® modificadas foram determinadas, e foram ainda efectuados ensaios de permeabilidade ao metanol, aos gases, termogravimetria e H – NMR (Relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio).

O que este trabalho traz de inovador em relação ao trabalho realizado anteriormente por Neves *et al* é, não só a modificação das membranas de *Nafion*® - 212 (possuem a mesma espessura que as de *Nafion*® - 112), mas também a modificação das membranas de *Nafion*® - 117 realizada através da incorporação dos catiões mais promissores. A modificação das membranas foi realizada com graus de incorporação diferentes do trabalho de Neves *et al*. Foram, para além disso, realizados testes às propriedades mecânicas (extensão e perfuração), e optou-se por determinar um perfil de variação do coeficiente de difusão em função da temperatura, entre 30 e 80°C, nos ensaios de relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio (H-NMR).

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Na realização deste trabalho foram utilizados dois tipos de membranas de *Nafion*®, que possuem espessuras diferentes, uma com 51 µm de espessura (*Nafion*® – 212) e outra com 183 µm de espessura (*Nafion*® – 117), ambas adquiridas na forma protonada. Estes valores de espessura são os referenciados pelo fornecedor, DuPont® (EUA)^[12, 25]. Estas membranas possuem um peso molecular equivalente de 1100 g/mol.

Para a modificação das membranas de *Nafion*® foram utilizados três tipos de cátions provenientes dos seguintes reagentes:

- Cloreto de *n*-dodeciltrimetilamónia, $\text{DTA}^+ \text{Cl}^-$, *TCI Europe* (Inglaterra);
- Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, $\text{BMIM}^+ \text{BF}_4^-$, *IoLiTec* (Alemanha);
- Cloreto de feniltrimetilamónia, $\text{TPMA}^+ \text{Cl}^-$, *Fluka* (Alemanha).

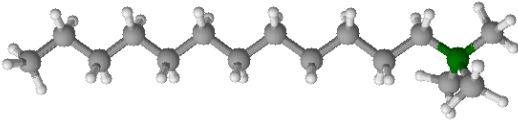
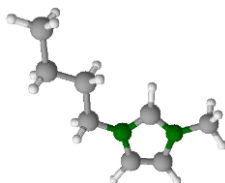
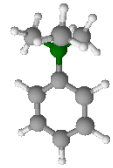
Importa mencionar que o $\text{BMIM}^+ \text{BF}_4^-$ é um líquido iónico à temperatura ambiente enquanto que os restantes se encontram no estado sólido à temperatura ambiente.

Na tabela 2.1 está indicada a fórmula molecular, estrutura molecular, peso molecular, comprimento molecular e volume molar dos cátions de líquidos iónicos utilizados neste estudo.

É de notar que os cátions utilizados possuem diferenças estruturais significativas, ou seja, o BMIM^+ , que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente, possui um anel imidazólio e uma cadeia linear de quatro carbonos. O TPMA^+ é uma amina quaternária que possui um anel benzeno e é o mais pequeno (em termos de volume molar) dos três cátions. Por último, o DTA^+ , que também é uma amina quaternária, possui uma cadeia de hidrocarbonetos alifática com doze carbonos, sendo o maior cátion, em termos de volume molar.

Com estas diferenças estruturais, é possível, avaliar o efeito da presença de anéis aromáticos ou do tamanho das cadeias e ramificações nos cátions que são incorporados nas membranas de *Nafion*®.

Tabela 2.1 Propriedades dos cátions de líquidos iônicos

Catão	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular ^a	Peso Molecular (g/mol)	Comprimento Molecular (Å ^b)	Volume Molar ^c (cm ³ /mol)
<i>n</i> -dodeciltrimetilamónia, DTA ⁺	C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ ⁺		228	18.2	350
1-butil-3-metilimidazólio, BMIM ⁺	C ₈ H ₁₅ N ₂ ⁺		139	10.2	189
Feniltrimetilamónia, TPMA ⁺	(CH ₃) ₃ NC ₆ H ₅ ⁺		136	7.2	182

^a Estruturas desenhadas recorrendo ao *software ChemSketch*^[26]; ^b Estimado através do *software Avogadro*^[27]; ^c Parâmetro estimado pelo método de *Schroeder*^[28].

2.2 Métodos

2.2.1 Incorporação dos catiões de líquidos iónicos nas membranas de Nafion®

Com o objectivo de promover a troca entre os protões da membrana de Nafion® e os catiões do líquido iónico, cada membrana foi colocada numa solução de 30 mL que contém o catião do líquido iónico. Definiu-se um período máximo de contacto de 50 horas, de modo a determinar a máxima incorporação de catião e a percentagem de equilíbrio de catião incorporado, para cada membrana.

No caso da incorporação do catião *n*-dodeciltrimetil amónia (DTA⁺) e do catião feniltrimetil amónia (TMPA⁺), foi necessária a preparação de soluções aquosas de 40% (p/p), uma vez que os reagentes de partida DTA⁺Cl⁻ e TMPA⁺Cl⁻ se encontram no estado sólido à temperatura ambiente. No caso do catião BMIM⁺ não se realizou nenhuma preparação prévia, pois o seu reagente de partida encontra-se no estado líquido à temperatura ambiente.

O procedimento foi idêntico para todas as membranas, começando por se cortar a membrana com uma dimensão de 2x2 cm, medindo-se a espessura e o peso antes da incorporação. Durante o tempo de contacto, registaram-se os valores de condutividade da solução, recorrendo a um condutímetro (*model 960, Schott Instruments*) com um intervalo de 1 hora, com o objectivo de se determinar a concentração de catião incorporado na membrana ao longo do tempo. No final do ensaio, o filme foi limpo e seco, registando a espessura e o peso final.

2.2.2 Ensaio de termogravimetria

As medidas de termogravimetria possibilitam avaliar a estabilidade a altas temperaturas das membranas de Nafion® e membranas de Nafion® modificadas com catiões de líquidos iónicos.

Os ensaios foram realizados num sistema *Shimadzu TGA-50*, com uma atmosfera de azoto (caudal de 20mL/min) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Com estes ensaios, foi possível determinar a razão entre o peso de água e o peso de membrana seca, e a percentagem de peso total em relação ao peso inicial, todos ao longo do aumento gradual de temperatura.

2.2.3 Ensaios de permeação ao metanol

Salientando que a modificação das membranas de *Nafion*® tem por objectivo a optimização do desempenho das mesmas nas células de combustível, torna-se conveniente estudar a permeabilidade ao metanol dos filmes modificados.

Uma vez realizado o estudo sobre a incorporação dos catiões nas membranas de *Nafion*®, definiu-se qual a percentagem de catião incorporado para cada membrana. Nas membranas incorporadas com o catião TPMA^+ , a percentagem de catião incorporado corresponde à incorporação máxima, enquanto que nas membranas incorporadas com os catiões DTA^+ e BMIM^+ , a percentagem de catião incorporado corresponde à estabilização da incorporação (equilíbrio). Com base nisto, as membranas foram então modificadas por um procedimento idêntico ao do método da incorporação do catião (secção 2.2.1), medindo-se apenas a condutividade da solução no início e no fim do período de contacto, entre a membrana e a solução que contém o catião do líquido iónico.

Os ensaios foram realizados recorrendo a uma célula de difusão de vidro, constituída por dois compartimentos idênticos de igual volume (160 mL), separados pela membrana a ser testada. Cada membrana modificada tinha uma área efectiva de 19.6 cm^2 . Durante os ensaios, cada compartimento possuía um magnete idêntico e uma placa de agitação (*IKA Topolino - Werke GmbH & Co. KG*, Alemanha) tornando possível uma agitação uniforme a uma velocidade constante de 300 rpm. Esta agitação torna-se necessária, uma vez que se pretende minimizar, as limitações de transferência de massa existentes. A instalação utilizada encontra-se na figura 2.1.



Figura 2.1 Instalação para ensaios de permeação ao metanol (1 – Magnete; 2 – Placa de agitação; 3 – Membrana.)

Foi preparada uma solução de metanol 1 M e colocou-se num dos compartimentos, introduzindo-se no outro, água desionizada. Este processo permite criar uma força motriz, uma vez que um meio encontra-se isento de metanol, promovendo assim a transferência de metanol de um meio para o outro, no sentido de atingir um equilíbrio entre eles.

Cada ensaio teve uma duração de cerca de 96 h (4 dias), tirando-se uma amostra por hora. As amostras foram posteriormente analisadas por índice de refração, em que o procedimento foi realizado recorrendo a um *autosampler* (Dionex AS) à temperatura ambiente e um detector de índice de refração (Shodex RI 101) a uma temperatura de 35°C com polaridade positiva. Cada corrida foi executada durante um minuto, injectando-se no detector 25 µL de amostra a um caudal constante de 1 mL/min. Desta forma, foi possível determinar a concentração de metanol existente ao longo do tempo em cada um dos compartimentos.

Determinação da permeabilidade ao metanol

Combinando a primeira Lei de *Fick* (equação 2.1) com o balanço de massas aos compartimentos (alimentação e permeado – equação 2.2), pode obter-se a expressão que permite calcular a permeabilidade das membranas ao metanol (equação 2.3)^[29].

$$j = \frac{DH}{l}(C_A - C_B)$$

Equação 2.1^[29].

Onde, j é o fluxo de metanol através da membrana ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); D é o coeficiente de difusão (cm^2/s); H é o coeficiente de partição; l a espessura da membrana (cm); C_A a concentração de metanol na alimentação (mol/cm^3), e C_B a concentração de metanol no permeado (mol/cm^3).

$$V_A \frac{dC_A}{dt} = -Aj \quad e \quad V_B \frac{dC_B}{dt} = Aj$$

Equação 2.2

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{[C_{\text{alim}} - C_{\text{perm}}]}{[C_{\text{alim}} - C_{\text{perm}}]_0} \right) = \frac{P}{l} t$$

Equação 2.3^[29]

Onde, β é um parâmetro característico da geometria da célula utilizada, sendo igual a $A_{membrana} * \left(\frac{1}{V_{Alimentação}} + \frac{1}{V_{Permeado}} \right) (m^{-1})$; $[C_{alim} - C_{perm}]_0$ é a diferença de concentração entre a alimentação e o permeado no instante inicial (mol/dm^3); $[C_{alim} - C_{perm}]$ é a diferença de concentração entre a alimentação e o permeado ao longo do tempo (mol/dm^3); l a espessura da membrana (m); e P a permeabilidade (m^2/s).

2.2.4 Ensaio de permeação aos gases

Permeação aos gases puros

A avaliação da performance relativamente à permeação aos gases das membranas modificadas é essencial e como o objectivo final será a aplicação em células de combustível, justifica-se o estudo da permeação os gases N_2 , O_2 e CO_2 , uma vez que poderão estar presentes como reagentes e produtos no ânodo e no cátodo. Os ensaios de permeação gasosa foram efectuados recorrendo a uma instalação semelhante à descrita na figura 2.2.

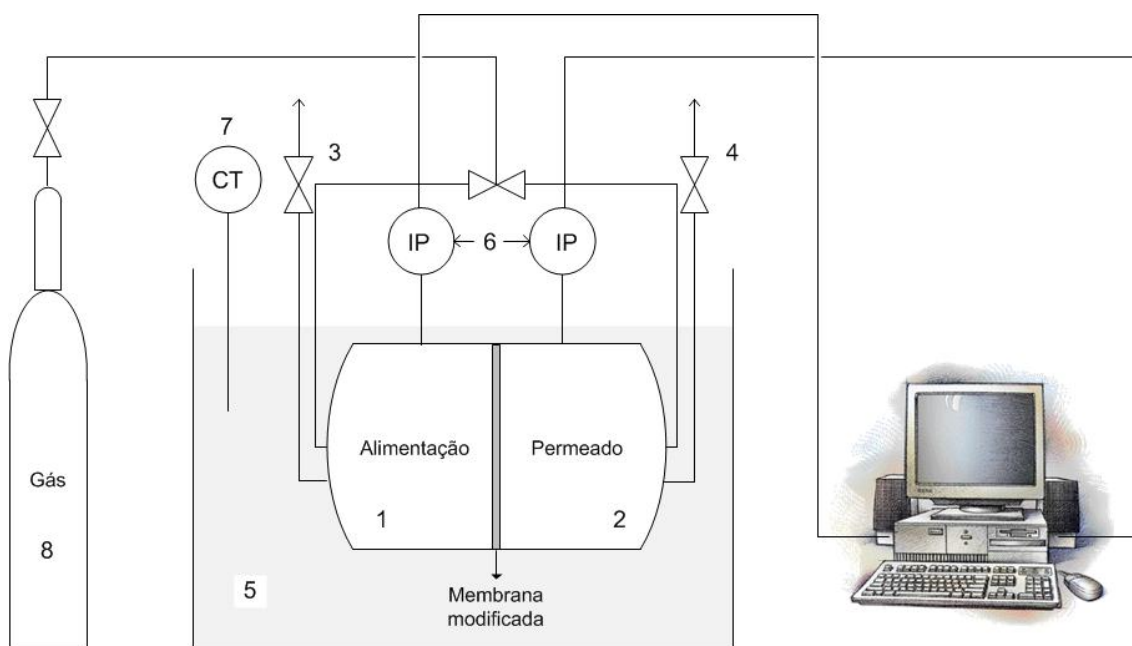


Figura.2.2 Instalação para ensaios de permeação aos gases (1 – Compartimento de alimentação; 2 – Compartimento de permeado; 3 – Purga; 4 – Purga; 5 – Banho de água; 6 – Transdutores de pressão (IP); 7 – Termóstato (CT); 8 – Gás de alimentação)

Este sistema é constituído por dois compartimentos idênticos em aço inox, um banho com um termóstato (*Haake C10*, Alemanha), dois transdutores de pressão (*Druck*, PCDR 910 modelos

99166 e 991675, Reino Unido), uma placa de aquisição de dados (*National Instruments – NI USB-6009*) e um computador. Os dois compartimentos (alimentação e permeado) são separados por uma membrana com 7 cm de diâmetro. O procedimento experimental consiste em pressurizar ambos os compartimentos com o gás “puro”, durante um certo intervalo de tempo, de forma a garantir que o único gás que existe dentro dos compartimentos é o pretendido. De seguida, promove-se uma força motriz com uma diferença de pressão entre a alimentação e o permeado de aproximadamente 0.5 bar. Acompanha-se a evolução da pressão de ambos os compartimentos, ao longo do tempo, utilizando os transdutores de pressão (IP), situando-se um em cada compartimento, alimentação e permeado. Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura constante de 30°C e considerou-se o instante inicial t_0 no momento imediato em que a força motriz é aplicada.

A permeabilidade aos gases foi calculada, através das pressões obtidas no processo acima descrito, segundo a seguinte expressão^[29]:

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{[P_{alim} - P_{perm}]_0}{[P_{alim} - P_{perm}]} \right) = P \frac{t}{l}$$

Equação 2.4^[29]

Onde, β é um parâmetro característico da geometria da célula utilizada, sendo igual a $A_{membrana} * \left(\frac{1}{V_{Alimentação}} + \frac{1}{V_{Permeado}} \right) (m^{-1})$; $[P_{alim} - P_{perm}]_0$ é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado no instante inicial (bar); $[P_{alim} - P_{perm}]$ é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado ao longo do tempo (bar); l a espessura da membrana (m); e P a permeabilidade (m^2/s).

Permeação aos gases húmidos

Foram ainda realizados ensaios de permeação aos gases húmidos, no sentido de avaliar o efeito que a humidade provoca na permeabilidade da membrana de *Nafion®/H⁺* e *Nafion®* modificado. Estes ensaios foram efectuados numa montagem que se apresenta na figura 2.3.

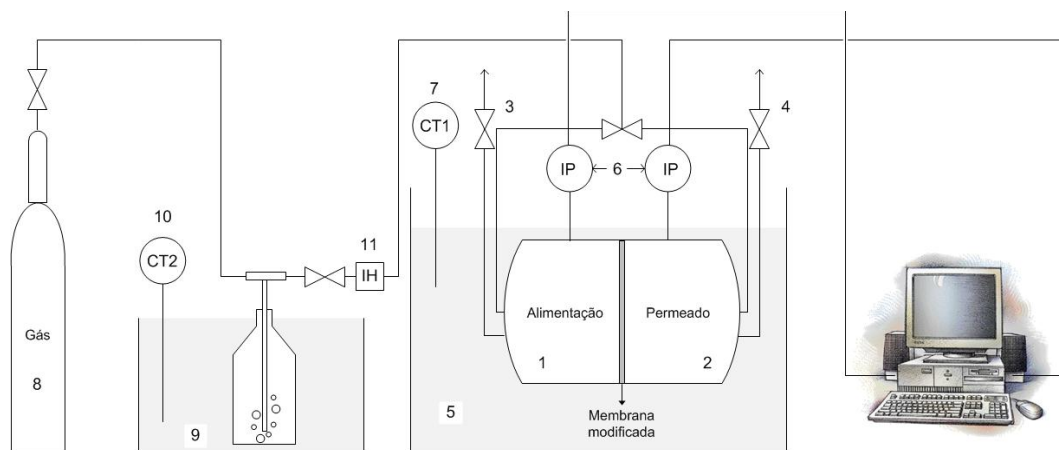


Figura 2.3 Instalação para ensaios de permeação aos gases húmidos (1 – Compartimento de alimentação; 2 – Compartimento de permeado; 3 – Purga; 4 – Purga; 5 – Banho de água; 6 – Transdutores de pressão (IP); 7 – Termóstato (CT1); 8 – Gás de alimentação; 9 – Banho de água; 10 – Termóstato (CT2); 11 – Higrómetro (IH))

Este sistema é constituído por dois compartimentos idênticos em aço inox, um banho com um termóstato (*Haake C10*, Alemanha), um segundo banho com um recipiente com água, por onde vai passar a corrente gasosa para ser humidificada, e com um termóstato (*Julabo HE*, Alemanha), dois transdutores (*Druck*, PCDR 910 modelos 99166 e 991675, Reino Unido), um higrómetro (*Humicap® - HMI41 indicator*, *Vaisala*), uma placa de aquisição de dados (*National Instruments – NI USB-6009*) e um computador.

Os dois compartimentos (alimentação e permeado) são separados por uma membrana com 7 cm de diâmetro, preparada nas mesmas condições dos ensaios de permeação aos gases “puros”. O procedimento consiste em montar a instalação com o higrómetro à entrada da célula. De seguida faz-se passar a corrente de gás pelo recipiente com água, arrastando consigo moléculas de água. Pressurizam-se ambos os compartimentos com o gás humidificado durante, aproximadamente, 10 minutos de forma a garantir que o único gás que existe dentro dos compartimentos é o pretendido. Promove-se em seguida uma força motriz com uma diferença de pressão entre a alimentação e o permeado de 0.5 bar. Neste momento, regista-se o valor da humidade da corrente de alimentação e o valor da pressão dentro de cada compartimento. Para terminar, coloca-se o higrómetro na corrente de saída do compartimento de permeado e registam-se os valores de humidade, pressão e do tempo. Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura constante de 30°C.

2.2.5 Determinação das propriedades mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas das membranas de *Nafion*® e das membranas de *Nafion*® modificadas foi também realizada. Os testes efectuados centraram-se em ensaios de extensão e perfuração, à temperatura ambiente, num texturómetro (*TA XT Plus Texture Analyser* – *Stable Micro Systems*, Reino Unido), como se pode observar na figura 2.4.

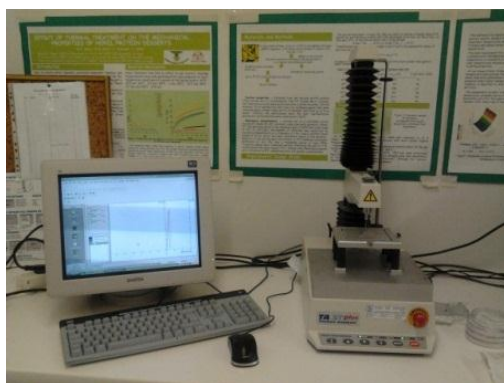


Figura 2.4 Texturómetro *TA XT Texture Analyser*

Cada membrana foi preparada previamente, conforme foi referido anteriormente no método de incorporação dos catiões (secção 2.2.1).

Ensaaios de extensão

Os ensaios de extensão foram realizados com membranas com dimensões de 5x2 cm. Nestes ensaios, o texturómetro é previamente adaptado com dois tornos, onde se coloca em cada um as extremidades da membrana, como se pode observar na figura 2.5.

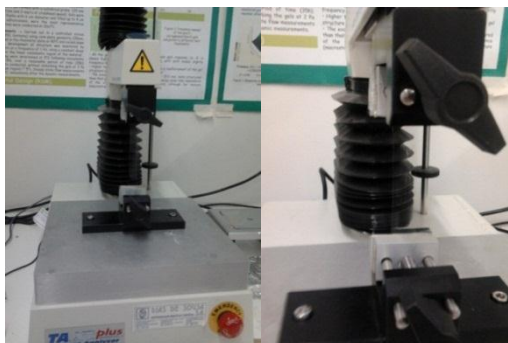


Figura 2.5 Texturómetro equipado para ensaios de extensão

Um dos tornos encontra-se fixo à base e o outro move-se ascendentemente até à ruptura do filme. O ensaio começa no momento imediato em que o texturómetro regista tensão e termina quando se dá a ruptura do filme, ou seja, quando a tensão é zero. A aquisição dos valores da força exercida é efectuada em função do tempo e da distância percorrida.

Perfuração

Os ensaios de perfuração foram efectuados com membranas com dimensões 3x3 cm. Nestes ensaios, o texturómetro possui uma sonda, com 2 mm de diâmetro, que vai perfurar a membrana que se encontra fixa no suporte, como se pode observar na figura 2.6.

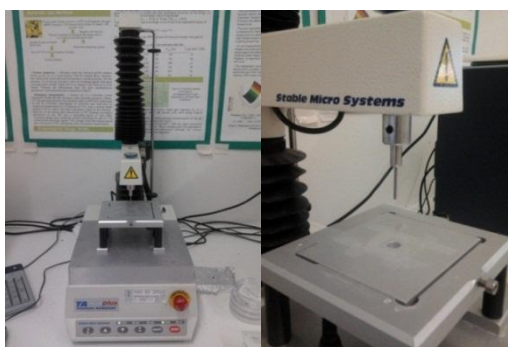


Figura 2.6 Texturómetro equipado para ensaios de perfuração

O braço onde se encontra a sonda desce a uma velocidade constante de 1mm/s. O ensaio de perfuração inicia-se no momento imediato que a sonda entra em contacto com o filme e começa a registar força. A aquisição dos valores da força exercida é efectuada em função do tempo e da distância percorrida.

Em ambos os ensaios, a aquisição dos resultados foi efectuada através da força exercida em função do tempo e da distância percorrida, como referido anteriormente. Uma vez que a tensão é o resultado da força aplicada sobre uma determinada área (equação 2.5), podem determinar-se os valores da tensão ao longo da distância percorrida.

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Equação 2.5^[30]

Onde σ é a tensão (Pa); F é a força exercida (N), e S a área de secção recta (m²).

Uma vez calculados os valores de tensão, o passo seguinte foi determinar o alongamento, através da equação 2.6.

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_i}{l_i}$$

Equação 2.6^[30]

Onde, ε é o alongamento; l_f a distância final (m), e l_i a distância inicial (m).

Finalmente, para os ensaios de extensão, obteve-se um diagrama de Tensão – Alongamento onde é possível observar o ponto exacto em que se verificou a ruptura no alongamento (ε), a tensão de ruptura (σ) e o módulo de Young (E), em que este parâmetro não é nada mais que a constante de proporcionalidade entre a tensão de ruptura e o alongamento (Lei de *Hooke*). É dado pelo declive da recta tangente da curva do diagrama Tensão – Alongamento^[30], como se pode observar na figura 2.7.

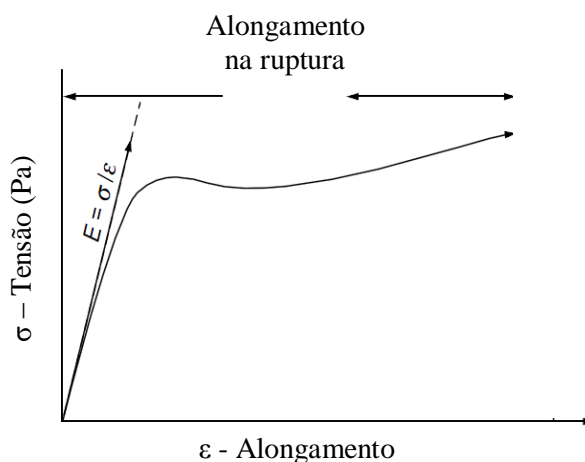


Figura 2.7 Diagrama Tensão - Alongamento^[30]

2.2.6 Relaxação *spin*-rede do próton de hidrogénio (H-NMR)

Como foi mencionado anteriormente, pretende-se que a membrana a utilizar numa *DMFC* apresente uma elevada mobilidade protónica. Para aferir sobre a mobilidade protónica das membranas desenvolvidas neste trabalho, foram realizados ensaios de espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Pretendeu-se ainda estimar o coeficiente de difusão do próton nas membranas de *Nafion*® modificadas.

As medidas de T_1 (tempo de relaxação *spin*-rede) foram realizadas numa gama de frequências entre 10 kHz e 90 MHz em dois espectrómetros diferentes. Entre 10 – 8900 kHz os ensaios decorreram num espectrómetro de campo cíclico rápido (figura 2.8), desenvolvido pelo Grupo de Cristais Líquidos e RMN do Centro de Física da Matéria Condensada, Pólo do IST, que possui um campo magnético até 0.21T, o que corresponde a uma frequência de *Larmor* protónica de 8.9 MHz. A fonte de alimentação deste equipamento permite a comutação entre

vários valores de corrente em tempos entre 2 – 3 ms. Entre 15 – 90 MHz as medidas realizaram-se num espectrómetro de *NMR* convencional *Brucker*, com um electromagnete de 0 – 2.1T.



Figura 2.8 Espectrómetro de campo cíclico rápido

Os ensaios foram realizados num intervalo de temperaturas altas compreendido entre 30 e 80°C, em intervalos de 10°C. Uma vez que as membranas modificadas visam a sua aplicação em células de combustível de metanol, justifica-se a aferição da mobilidade protónica das membranas modificadas, nesta gama de temperaturas. Os valores de T_1 foram então obtidos em função da frequência e da temperatura.

Com o objectivo de estimar o coeficiente de difusão das membranas de *Nafion*® modificadas em função da temperatura, os dados experimentais de $R_1=1/T_1$ em função da frequência foram ajustados recorrendo às equações 2.7 e 2.8.

$$(R_1)^R = (R_1)_0^R \frac{1}{5} \left[\frac{1}{1 + w^2 \tau_c^2} + \frac{4}{1 + 4w^2 \tau_c^2} \right]$$

Equação 2.7 Relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio associado à dinâmica molecular em *bulk* ^[31]

Onde, $(R_1)_0^R$ é o valor assintótico às baixas frequências (s^{-1}), $w/2\pi$ é o valor da frequência (Hz), e τ_c é o tempo de correlação efectivo associado aos movimentos moleculares de rotação e difusão translacional ^[31].

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)^{RMTD} = (R_1)^{RMTD} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow (R_1)^{RMTD} = A_{RMTD} \left\{ \frac{1}{w^p} \int_{z_{min}}^{z_{max}} \frac{z^{3-2p}}{1 + z^4} dz + \frac{1}{(2w)^p} \int_{z_{min}/\sqrt{2}}^{z_{max}/\sqrt{2}} \frac{z^{3-2p}}{1 + z^4} dz \right\}$$

Equação 2.8 Relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio devido aos movimentos de rotação/reorientação induzidos pela difusão molecular junto às paredes de confinamento ^[31]

E p é um parâmetro de ajuste, uma vez que a determinação do factor de estrutura para a orientação molecular junto às paredes de confinamento é difícil. Em geral verifica-se que p resulta de uma distribuição complexa de diferentes modos de flutuação com diferentes números de onda; A_{RMTD} é um parâmetro que também depende do coeficiente de difusão e traduz a interação do *spin* residual dipolo-dipolo do protão associado às reorientações moleculares locais no ambiente microestruturado e confinado, e também depende do coeficiente de difusão; $z_{m\acute{a}x} = (w_{cm\acute{a}x}/w)^{1/2}$ e $z_{min} = (w_{cmin}/w)^{1/2}$, em que $w_{cm\acute{a}x}$ e w_{cmin} são as frequências de corte máxima e mínima, respectivamente. Estas relacionam-se com o coeficiente de difusão da seguinte forma: $\frac{1}{w_{cm\acute{a}x}} = \frac{l_{min}^2}{4D}$ e $\frac{1}{w_{cmin}} = \frac{l_{m\acute{a}x}^2}{4D}$, onde l_{min} e $l_{m\acute{a}x}$ são a distância de deslocamento, mínima e máxima, em que o valor de l_{min} , neste trabalho, corresponde ao comprimento molecular do catião incorporado ^[31] (tabela 2.1).

Estes modelos foram já utilizados em estudos efectuados sobre a dinâmica molecular de cristais líquidos em ambientes confinados (ex: Sebastião *et al* ^[32, 33]). No trabalho de Neves *et al* ^[31], verificou-se que os modelos dos cristais líquidos se ajustavam bem aos resultados de relaxação dos protão de hidrogénio para as membranas de *Nafion*® - 112, na sua forma protonada e membranas de *Nafion*® - 112 modificadas com catiões de líquidos iónicos.

3 Resultados e Discussão

3.1 Cinética de incorporação

O objectivo deste trabalho é a modificação de dois tipos de membranas de *Nafion*®, 212 e 117, com 51 μm e 183 μm de espessura, respectivamente, com catiões tipicamente presentes na estrutura de um líquido iónico. Como mencionado anteriormente (secção 2.2.1), esta modificação foi realizada através da incorporação de três tipos de catiões (DTA^+ , BMIM^+ e TMPA^+) de líquidos iónicos. A incorporação de catiões de líquidos iónicos em membranas de *Nafion*® ocorre devido à troca iónica entre o protão livre (H^+) do *Nafion*® (ver estrutura na figura 1.3) e o catião do líquido iónico.

A incorporação dos catiões de líquidos iónicos na membrana de *Nafion*® foi acompanhada através da medição da condutividade da solução que contém o líquido iónico e a membrana, ao longo do tempo. Considerando o balanço de massas, e conhecendo os valores da condutância molar de cada espécie (protão e catião) e da condutividade da solução ao longo do tempo, foi possível determinar, a quantidade de protões que trocaram com os catiões do líquido iónico (ver anexo 1). Uma vez sabendo a concentração de protões trocados, foi possível determinar o grau de incorporação dos catiões assumindo que as membranas *Nafion*® - 212 e o *Nafion*® - 117, possuem um grau de incorporação máximo de 0.92 mmol/g membrana e 0.90 mmol/g membrana, respectivamente^[12, 25].

A figura 3.1 ((a) e (b)) representa graficamente a evolução do grau de incorporação (em percentagem), durante o tempo de contacto das membranas de *Nafion*® - 212 e *Nafion*® - 117, respectivamente, com os catiões *n*-dodeciltrimetilamónia (DTA^+), 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM^+) e feniltrimetilamónia (TMPA^+).

Para todas as membranas, verificou-se um aumento do grau de incorporação com o tempo de contacto, acabando por atingir um valor máximo de catião incorporado. Após este valor máximo, registaram-se ligeiras descidas no grau de incorporação até atingir um valor constante. A diminuição ligeira no grau de incorporação pode dever-se a uma acomodação dos catiões na estrutura do *Nafion*® após a sua incorporação^[24]. Esta situação foi observada em todas as membranas testadas, com excepção na membrana *Nafion*® - 212/ TMPA^+ (figura 3.1 (a)), em que se registou uma descida bastante acentuada. Este facto pode dever-se à incorporação demasiado rápida que se verificou neste ensaio, obtendo-se por consequência uma inversão da incorporação do catião, ou seja, os protões que inicialmente “abandonaram” a matriz do

Nafion® - 212, voltaram a incorporar progressivamente, trocando com os catiões de TMPA^+ já incorporados.

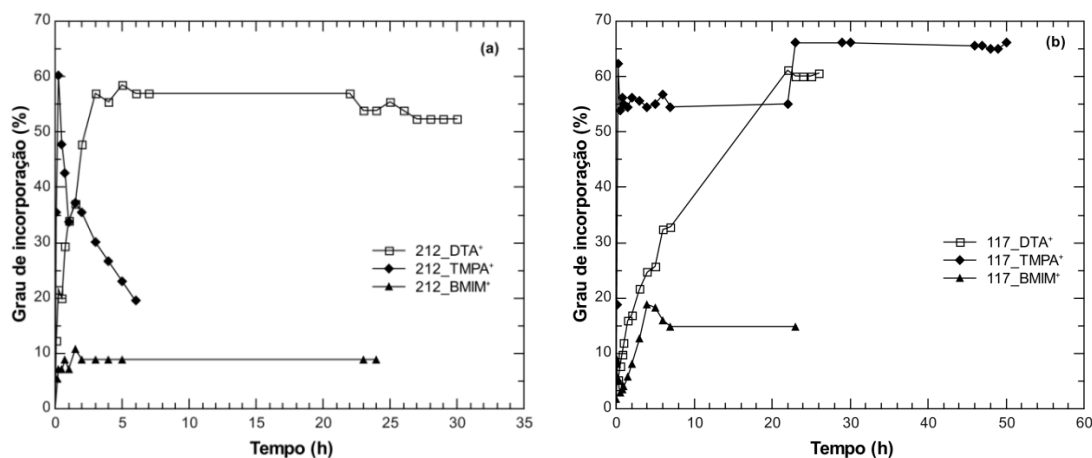


Figura 3.1 Grau de incorporação dos diferentes catiões ao longo do tempo de contacto: (a) *Nafion*® - 212 e (b) *Nafion*® - 117.

Na membrana de *Nafion*® - 117, o grau de incorporação demonstrou ser ligeiramente superior em todos os catiões utilizados (ver anexo 1, tabela 7.1), quando comparado com os resultados obtidos para a membrana *Nafion*® - 212. Foi nos ensaios com o catião TMPA^+ que se registaram maiores grau de incorporação nos dois tipos de membrana, sendo de 66% para o *Nafion*® - 117 e 60% para o *Nafion*® - 212. De seguida, registou-se nos ensaios com o DTA^+ , um grau de incorporação de 60% para o *Nafion*® - 117 e de 52% para o *Nafion*® - 212, e relativamente ao BMIM^+ , 15% no *Nafion*® - 117 e 9% no *Nafion*® - 212. Os graus de incorporação mencionados anteriormente dizem respeito ao patamar onde a incorporação dos catiões estabiliza, com excepção da membrana de *Nafion*® - 212/ TMPA^+ , onde foi considerado o valor da incorporação máxima, uma vez que ao longo do tempo de contacto não foi registada a estabilização da incorporação deste catião.

Comparando ambas as membranas, *Nafion*® - 117 e *Nafion*® - 212, observa-se uma incorporação mais rápida na membrana *Nafion*® - 212. Esta característica pode dever-se à diferença significativa de espessura entre as duas membranas.

De um modo geral, para as membranas *Nafion*®/ DTA^+ e no *Nafion*®/ TMPA^+ , os resultados obtidos demonstram um grau de incorporação bastante superior ao do *Nafion*®/ BMIM^+ . Deste modo, com base nos resultados, podem agrupar-se os catiões segundo o seu tamanho, estrutura e estado físico em que se encontram à temperatura ambiente. Os catiões TMPA^+ e DTA^+ , por serem sólidos à temperatura ambiente foram preparados numa solução aquosa a 40% (p/p), estando por isso em condições semelhantes durante o contacto com a membrana. O catião

feniltrimetilamina (TMPA^+) é o mais pequeno em termos de volume molar ($182 \text{ cm}^3/\text{mol}$), possui um anel aromático e é uma amina quaternária. Talvez pelo motivo de ser o catião mais pequeno se tenham obtido graus de incorporação superiores comparando com o *n*-dodeciltrimetilamónia, que também é uma amina quaternária, mas possui uma ramificação de hidrocarbonetos com doze carbonos, sendo por isso o maior catião em estudo (volume molar: $350 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Relativamente ao catião 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM^+) o seu grau de incorporação é menor, possuindo um anel na sua estrutura e uma cadeia ramificada de quatro carbonos. A baixa incorporação do BMIM^+ , relativamente aos outros dois catiões, pode dever-se à elevada viscosidade que este líquido iónico apresenta. Uma vez que o *Nafion*® apresenta zonas hidrofílicas (designadas por *clusters*) é natural que os catiões que se encontram dissolvidos numa solução aquosa tenham maior facilidade em incorporar no *Nafion*®.

3.2 Termogravimetria

Como referido anteriormente, o teor em água das membranas de *Nafion*® contribui bastante para o seu desempenho nas células de combustível, uma vez que influencia directamente a mobilidade/conductividade protónica. O modo como as moléculas de água se encontram estruturadas e o seu grau de confinamento na matriz do *Nafion*® são parâmetros fundamentais a ter em conta, quando se caracterizam, em termos de desempenho, novos materiais para aplicações em células de combustível de metanol. Desta forma, foram realizados neste trabalho estudos de termogravimetria para avaliar a estabilidade das membranas de *Nafion*® modificadas face às membranas não modificadas, a elevadas temperaturas.

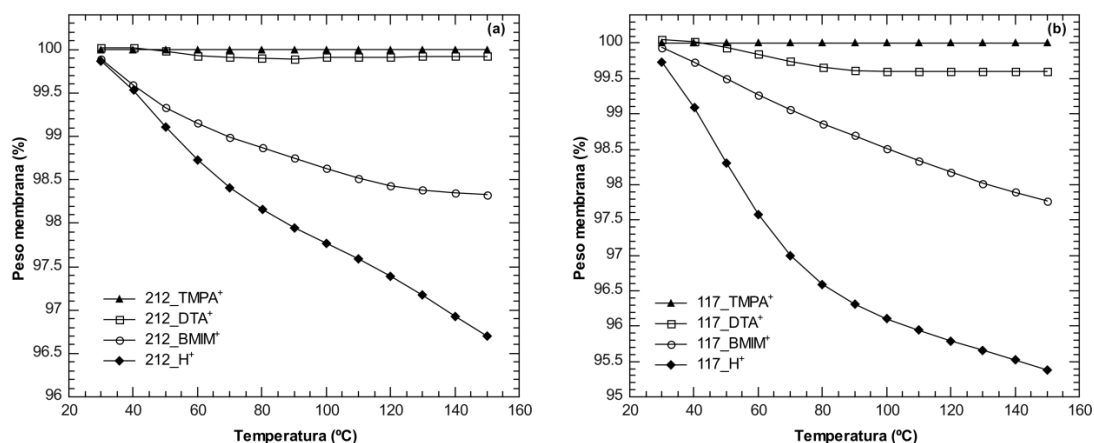


Figura 3.2 Peso de membrana (%) em função da temperatura (°C): (a) *Nafion*® – 212; (b) *Nafion*® – 117.

Na figura 3.2 encontram-se representados os resultados obtidos na análise por termogravimetria, onde se representam as curvas do peso de membrana perdido (%) em função da temperatura (°C), para a membrana de *Nafion*® não modificada e membranas de *Nafion*® modificadas.

No intervalo de temperaturas considerado (30°C – 150°C), assume-se que as perdas de peso se devem exclusivamente à perda de água das membranas. Observando os dois gráficos (figura 3.2 (a) e (b)), pode dizer-se que a perda de peso segue a seguinte ordem nas duas membranas testadas (*Nafion*® - 212 e 117): $H^+ > BMIM^+ > DTA^+ > TPA^+$, sendo a perda de peso mais acentuada a partir dos 60°C. Nas membranas de *Nafion*® modificadas, a perda de água é notavelmente inferior à do *Nafion*® na forma protonada. Esta situação poderá dever-se ao facto de que nas membranas de *Nafion*® modificadas a água existente não se encontra “tão livre” como nas membranas de *Nafion*® na sua forma protonada^[24]. Isto pode significar que o nível de estruturação e confinamento das moléculas de água, nas membranas modificadas, seja superior ao das membranas de *Nafion*® na sua forma protonada. No caso das membranas incorporadas com o catião TPA^+ , não se verificou qualquer perda de água na gama de temperaturas considerada. Isto indica que as membranas incorporadas com o catião TPA^+ são bastante estáveis a altas temperaturas, e que apesar de não serem inicialmente as mais hidratadas (como se pode observar na figura 3.3), a quantidade de água que possuem poderá estar de tal forma confinada e envolvida no processo de solvatação dos cátions, que não “saí” da matriz do *Nafion*®^[24]. Nota-se ainda que as membranas incorporadas com o catião DTA^+ perdem água até atingir aproximadamente 80°C, permanecendo constante o teor em água a partir desse ponto, revelando assim uma estabilidade a temperaturas altas.

Verifica-se que, nas membranas de *Nafion*® - 117, a quantidade de água perdida é superior à das membranas de *Nafion*® - 212, o que poderá indicar que a água se encontra aparentemente menos estruturada nas membranas de *Nafion*® - 117.

Foi ainda possível determinar a quantidade de água que cada membrana continha após a incorporação de catião do líquido iónico. Na figura 3.3, verifica-se que todas as membranas modificadas possuem maior quantidade de água, com excepção da membrana de *Nafion*® - 117/ $BMIM^+$, comparativamente com o *Nafion*® na forma protonada. Este facto poderá estar relacionado com a interligação que existe, entre a troca de cátions e a água presente em solução, no processo de incorporação dos cátions^[24]. É ainda de salientar que, apesar da membrana de *Nafion*® - 117/ $BMIM^+$ apresentar menor quantidade de água que a membrana de *Nafion*®/ H^+ , ela possui maior capacidade de retenção da água no seu interior. Relativamente às membranas de *Nafion*® incorporadas com os cátions DTA^+ e TPA^+ , não só apresentam maior quantidade

de água relativamente às outras, como também possuem maior capacidade de manter grande parte dessa água.

Deste modo, os resultados sugerem que as membranas de *Nafion*® modificadas apresentam melhorias de estabilidade térmica, face às membranas de *Nafion*® não modificadas.

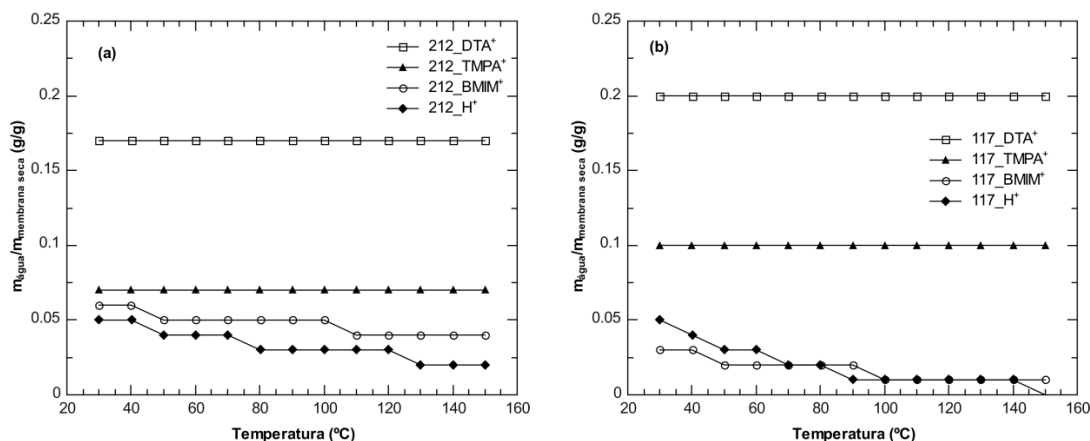


Figura 3.3 Massa água / Massa de membrana seca em função da temperatura (°C): (a) *Nafion*® - 212; (b) *Nafion*® - 117.

3.3 Ensaios de permeação ao metanol

Foram realizados ensaios de permeação ao metanol nas membranas de *Nafion*® -212 e 117 modificadas e não modificadas. O método descrito na secção 2.2.3 foi efectuado com o objectivo de determinar o valor da permeabilidade para cada membrana. A permeabilidade ao metanol é determinada tendo em conta a diferença de concentração em cada compartimento, a espessura da membrana, o tempo de ensaio e o parâmetro geométrico da célula, de acordo com a equação 2.3 (ver secção 2.2.3). Os valores de permeabilidade ao metanol obtidos para a membrana de *Nafion*® - 212 e 117, foram $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e $6.64 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente.

Na figura 3.4 estão representados os valores da permeabilidade obtidos para as membranas de *Nafion*®, modificadas e não modificadas, em função do volume de catião incorporado por volume de membrana (v/v), estando identificado cada ponto com o nome do catião correspondente no caso das membranas modificadas, e com o protão no caso das membranas não modificadas. O volume de catião incorporado foi determinado através do grau de incorporação de cada catião (secção 3.1), da espessura da membrana no final da incorporação e do volume molar de cada catião estimado através do método de *Schroeder*^[28] (tabela 2.1).

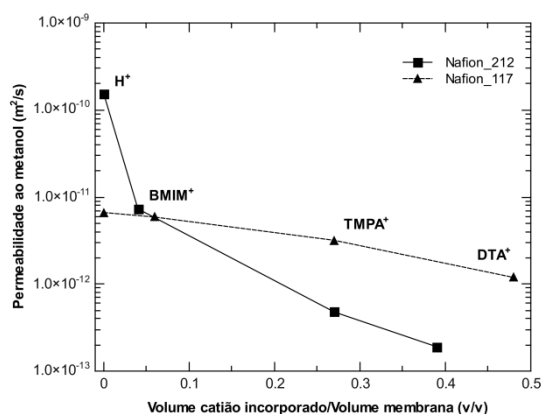


Figura 3.4 Permeabilidade ao metanol nas membranas de *Nafion*® - 212 e *Nafion*® - 117.

Os resultados obtidos demonstram que através da modificação das membranas de *Nafion*® - 212 e 117 é possível reduzir significativamente a permeabilidade ao metanol (tabela 3.1). A redução mais acentuada foi registada nos ensaios com as membranas mais finas (*Nafion*® - 212). Como se pode observar na figura 3.2, um aumento do volume de cátion incorporado favorece a redução da permeabilidade ao metanol quer na membrana de *Nafion*® - 212 quer na membrana de *Nafion*® - 117 modificadas. Para além da contribuição do volume de cátion incorporado para a diminuição da permeabilidade, a quantidade de água e o seu grau de estruturação é também um factor importante a ter em conta, como anteriormente descrito na literatura por Neves *et al*, e com a informação apresentada na secção de Termogravimetria (secção 3.2).

Tabela 3.1 Redução da permeabilidade ao metanol nas membranas de *Nafion*® incorporadas face à membrana na forma protonada.

Redução da permeabilidade ao metanol ($P_{Nafion®/H^+}/P_{Nafion®/Líquido\ iónico}$)			
Cátion	BMIM ⁺	TPA ⁺	DTA ⁺
<i>Nafion</i> ® - 212	21.07	323.61	811.15
<i>Nafion</i> ® - 117	1.13	2.09	5.58

Como mencionado anteriormente (secção 2.2.3), neste trabalho, a determinação da permeação ao metanol das membranas modificadas e não modificadas, foi realizada à temperatura ambiente e com uma solução aquosa de metanol de 1 M. Existem inúmeros trabalhos na literatura, que apresentam diferentes estratégias para reduzir a permeabilidade ao metanol nas membranas *Nafion*®. Na tabela 3.2 encontram-se algumas dessas estratégias de modificação das membranas de *Nafion*®, as condições experimentais e a redução obtida na permeabilidade.

Tabela 3.2 Redução da permeabilidade ao metanol: comparação com diferentes métodos de modificação do *Nafion*® presentes na literatura.

Membrana	Condições experimentais	Redução	Referência
<i>Nafion</i> ® - 212/LI	Solução aquosa de metanol - 1 M Temperatura ambiente	21-811	Neste trabalho
<i>Nafion</i> ® - 112/LI	Solução aquosa de metanol - 15 M Temperatura ambiente	58-605	[20]
<i>Nafion</i> ® - 112/EMIM ⁺	Solução aquosa de metanol - 2.5 M Temperatura ambiente	11	[19]
<i>Nafion</i> ® - 117/LI	Solução aquosa de metanol - 1 M Temperatura ambiente	2-6	Neste trabalho
<i>Nafion</i> ® - 117/PBI/ZP	Solução aquosa de metanol - 5 M Temperatura ambiente	3.9-5.3	[34]
<i>Nafion</i> ® - 117/PTFE/Zircônio Fosfato	Solução aquosa de metanol - 2 M T=25°C	5	[35]
<i>Nafion</i> ® - 117/PVA	Solução aquosa de metanol - 2 M T=70°C	1.6	[36]
<i>Nafion</i> ®/PFA	Solução aquosa de metanol - 1 M T=60°C	1.3	[37]
<i>Nafion</i> ®/AMPS-MMT	Solução aquosa de metanol - 1 e 5 M Temperatura ambiente	18-24	[38]
Poli (éter éter cetona) sulfonado (sPEEK)	Solução aquosa de metanol - 5M T = 25°C	12	[39]
Modificação superficial do <i>Nafion</i> ® por corrosão com plasma, pulverização catódica e uma combinação de ambos PEEK-WC Sulfonado	Solução aquosa de metanol - 2.5 M T. ambiente, CH ₃ OH _{vapor} ; P=120 mbar; T = 25°C	123	[40]

Na tabela 3.2, está uma comparação entre os resultados deste trabalho e alguns resultados obtidos na literatura, da redução da permeabilidade ao metanol face ao *Nafion*® na sua forma protonada. Claramente, a redução obtida neste trabalho é muito superior quando comparada com a literatura. De entre os trabalhos da literatura que se encontram na tabela 3.2 de modificação do *Nafion*®, é o método proposto por Hasani-Sadrabadi *et al*^[38] que apresenta maior redução da permeabilidade ao metanol, em que é sugerida uma modificação das membranas de *Nafion*®

com ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfônico (AMPS) e montemorilonite (MMT). No entanto, é de salientar que o trabalho de Banaszak *et al*^[19], onde é sugerida uma modificação do *Nafion*® com o catião 1-etil-3-metilimidazólio (EMI⁺), é o mais próximo da modificação sugerida no presente trabalho e no trabalho realizado anteriormente por Neves *et al*^[20].

3.4 Ensaios de permeação gasosa

Como foi referido anteriormente, pretende-se que as membranas de *Nafion*® modificadas com catiões de líquidos iónicos tenham maior estabilidade química e térmica, maior resistência mecânica, menor permeabilidade ao metanol e aos gases e pretende-se, pelo menos, manter constante a mobilidade protónica, já que este é um dos principais requisitos na escolha de uma *PEM*. Portanto, no seguimento do método de incorporação, é fundamental o estudo não só da permeabilidade ao metanol das membranas de *Nafion*® modificadas, mas também da sua permeabilidade aos gases. Os gases de interesse neste estudo são o dióxido de carbono (CO₂), o oxigénio (O₂) e o azoto (N₂). Estes gases foram seleccionados, uma vez que poderão estar presentes como reagentes ou como produtos aquando o funcionamento de uma *DMFC*. O CO₂ encontra-se no ânodo como produto da reacção electroquímica, enquanto que o O₂ e o N₂ encontram-se no cátodo, uma vez que no cátodo poderá estar presente oxigénio puro ou ar. Na tabela 3.3 encontram-se algumas propriedades dos gases testados, como o peso molecular, o diâmetro de *Lennard-Jones*^[29], e a solubilidade em água^[41].

Tabela 3.3 Propriedades dos gases

Gás	Peso molecular (g/mol)	Diâmetro de <i>Lennard-Jones</i> ^[29] (nm)	Solubilidade em água ^[41] (g gás/ kg água) T = 30°C
N ₂	28	3.467	0.016
O ₂	32	3.798	0.035
CO ₂	44	3.941	1.25

Na figura 3.5 estão representadas as permeabilidades aos gases das membranas de *Nafion*® modificadas e não modificadas em função do diâmetro de *Lennard-Jones* de cada gás. Conforme se encontra representado, os resultados obtidos revelam um perfil semelhante na permeabilidade aos gases destas membranas (*Nafion*® - 212 e *Nafion*® - 117), em que a relação obtida é $P_{N_2} < P_{O_2} < P_{CO_2}$. É ainda importante salientar que este é um comportamento descrito para outros materiais poliméricos, e que Neves *et al*^[20] obteve o mesmo comportamento, para membranas de *Nafion*® - 112 modificadas com catiões de líquidos iónicos. A elevada permeabilidade ao dióxido de carbono (molécula com maior volume e peso molecular), poderá

ser justificada por efeitos de solubilidade elevada, enquanto que a permeabilidade das moléculas mais pequenas, como o azoto e o oxigénio, é afectada por uma forte contribuição difusional. Os resultados obtidos revelam ainda que, a permeabilidade de todas as membranas de *Nafion*® modificadas (*Nafion*® / LI) é inferior à permeabilidade das membranas na sua forma protonada (*Nafion*® / H⁺).

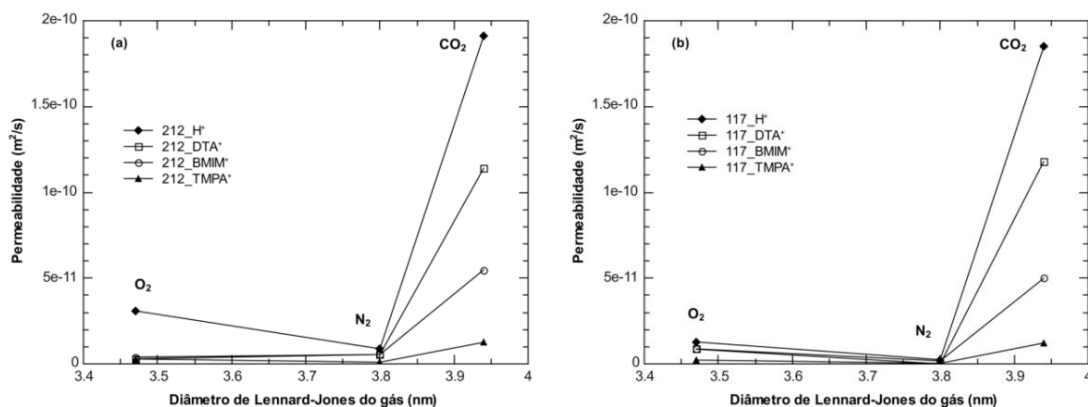


Figura 3.5 Permeabilidade aos gases em função do Diâmetro de Lennard-Jones do gás: (a) *Nafion*® - 212; (b) *Nafion*® - 117.

Na tabela 3.4, encontram-se os valores de permeabilidades dos diferentes gases para as membranas de *Nafion*® não modificadas bem como a redução da permeabilidade das membranas modificadas face às não modificadas. Para os três gases, observa-se que para a membrana de *Nafion*® - 117 não modificada é sempre inferior à permeabilidade obtida para a membrana *Nafion*® - 212 não modificada. Esta situação já foi previamente verificada no estudo de permeação ao metanol. Os resultados apresentados na tabela 3.4 podem ainda ser encontrados no anexo 3 (tabela 7.4), com a permeabilidade de cada membrana a cada gás, e representados graficamente (figura 7.1) com o valor da permeabilidade de cada gás em função do volume de catião incorporado por volume de membrana (v/v).

Relativamente ao tipo de catião incorporado, é de notar que o comportamento obtido para as permeabilidades ao oxigénio é: $P_{Nafion®/TMPA^+} < P_{Nafion®/DTA^+} < P_{Nafion®/BMIM^+}$. Este comportamento poderá ser um reflexo do grau de estruturação e confinamento na matriz do *Nafion*® / TMPA⁺, levando a crer que a permeabilidade diminui com o grau de estruturação da membrana (ver secção 3.2). Portanto, esta é mais uma situação em que se evidencia uma forte contribuição difusional na permeabilidade ao oxigénio. No que diz respeito ao dióxido de carbono, os resultados obtidos revelam a seguinte relação: $P_{Nafion®/TMPA^+} < P_{Nafion®/BMIM^+} < P_{Nafion®/DTA^+}$. Esta situação poderá ser um reflexo da contribuição da solubilidade *versus* difusividade, uma vez que na amostra de *Nafion*®/DTA⁺ encontramos maior teor em água (ver secção 3.2) e como

o CO₂ é um gás comparativamente bastante mais solúvel que o O₂ e o N₂ (tabela 3.3), poderá justificar neste caso um maior valor de permeabilidade.

Tabela 3.4 Redução da permeabilidade aos gases nas membranas de Nafion® incorporadas face ao Nafion® na forma protonada.

Gás	Membrana Nafion® / H ⁺	Permeabilidade (m ² /s)	Redução da permeabilidade
			$P_{\text{Nafion®}}/P_{\text{Nafion®-LI}}$
N ₂	212	8.81x10 ⁻¹²	2-9
	117	2.47x10 ⁻¹²	1-670
O ₂	212	3.09x10 ⁻¹¹	8-11
	117	1.28x10 ⁻¹¹	1-6
CO ₂	212	1.91x10 ⁻¹⁰	1.7-15.1
	117	1.85x10 ⁻¹⁰	1.6-15.2

É descrito na literatura que os grupos sulfónico (SO₃⁻) e as moléculas de água associadas presentes na estrutura do Nafion®, encontram-se agregados na forma de *clusters*, promovendo canais para a difusão do protão. O tamanho dos *clusters* varia consoante o teor em água e humidade relativa da membrana^[42]. Desta forma, é natural que a presença ou não de água, afecte fortemente o desempenho das membranas de Nafion® nas células de combustível. Assim, torna-se relevante um estudo que permita concluir sobre a interacção dos gases, com a membrana, quando estes se encontram humidificados. Na secção 2.2.4, foi descrito o método experimental para a determinação da permeação aos gases humidificados. Neste método a grande e principal diferença, está na humidificação das correntes gasosas que alimentam a célula de permeação. A percentagem de humidificação da corrente de gás no compartimento de alimentação da célula de permeação, em todos os ensaios, variou entre 2% e 4%, a uma temperatura de 25°C – 30°C.

Na tabela 3.5, encontra-se uma comparação entre os resultados obtidos de permeabilidade nos ensaios de permeação aos gases puros e os resultados obtidos nos ensaios aos gases humidificados, para as membranas de Nafion® não modificadas. Com excepção da membrana Nafion®-117 para o O₂, a permeabilidade diminui quando a corrente gasosa é humidificada. Este facto pode ser justificado por uma possível absorção da água que se encontra presente na corrente húmida, promovendo um inchamento da membrana com consequente aumento de espessura, diminuindo assim, embora que ligeiramente, o fluxo de gás nas membranas de Nafion®/H⁺. É ainda de salientar que a permeação das membranas aos gases humidificados segue a mesma relação observada previamente para os gases puros: $P_{\text{N}_2} < P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}_2}$.

Tabela 3.5 Comparação entre a permeabilidade aos gases puros e a permeabilidade aos gases humidificados nas membranas de *Nafion*® - 212 e 117 na forma protonada

Gás	Membrana <i>Nafion</i> ® / H ⁺	Permeabilidade aos gases (m ² /s)	Permeabilidade aos gases humidificados (m ² /s)
O ₂	212	3.09x10 ⁻¹¹	1.96x10 ⁻¹¹
	117	1.28x10 ⁻¹¹	2.22x10 ⁻¹¹
N ₂	212	8.81x10 ⁻¹²	8.05x10 ⁻¹²
	117	2.47x10 ⁻¹²	1.54x10 ⁻¹²
CO ₂	212	1.91x10 ⁻¹⁰	6.23x10 ⁻¹¹
	117	1.85x10 ⁻¹⁰	1.06x10 ⁻¹⁰

Na tabela 3.6 estão indicados os resultados obtidos nos ensaios de permeação aos gases humidificados nas membranas de *Nafion*® modificadas e não modificadas. No anexo 4 encontra-se a representação gráfica da variação da permeabilidade para cada gás, em função do teor em humidade para as membranas *Nafion*® modificadas e não modificadas. É possível agrupar os valores em função do tipo de catião incorporado, ou seja, relativamente às membranas incorporadas com o catião TPA⁺, observa-se uma diminuição da permeabilidade aos gases humidificados face à membrana na forma protonada (com excepção ao N₂ na membrana *Nafion*® - 212/TPA⁺), o que contrariamente se verifica quando o catião que é incorporado na membrana é o DTA⁺. Relativamente ao catião BMIM⁺, aparentemente a sua permeabilidade mantém-se sempre na mesma ordem de grandeza, quando comparada com a membrana de *Nafion*® na sua forma protonada.

Com os resultados obtidos nestes ensaios, é legítimo afirmar mais uma vez que o tipo de catião incorporado na estrutura do *Nafion*® desempenha um papel importante na forma como a membrana modificada interage com compostos como o metanol e gases. No entanto, uma vez que estes ensaios foram realizados apenas com a diferença da humidade, em relação aos ensaios efectuados para a permeação com gases puros, é legítimo afirmar que as diferenças observadas devem-se exclusivamente à presença da água. A presença de água na corrente gasosa, pressupõe uma absorção da mesma por parte das membranas de *Nafion*®, devido à existência das regiões hidrofílicas promovidas pelos grupos de ácido sulfónico das cadeias laterais, encontrando-se agrupados na forma de *clusters*. Com a presença de mais moléculas de água no interior destes *clusters*, criam-se novos “caminhos” para a difusão dos gases. No entanto, com os dados disponíveis neste trabalho, não foi possível estabelecer uma relação directa entre o tipo de catião, ou volume molar de catião incorporado, ou teor em humidade, para explicar as diferenças obtidas entre a permeabilidade de gases puros e gases humidificados.

Tabela 3.6 Permeabilidade aos gases humidificados nas membranas de *Nafion*®

Membrana	Permeabilidade aos gases húmidos (m ² /s)			
	Catão	O ₂	N ₂	CO ₂
<i>Nafion</i> ® - 117	H ⁺	2.22x10 ⁻¹¹	1.54x10 ⁻¹²	1.06x10 ⁻¹⁰
	TMPA ⁺	1.76x10 ⁻¹¹	5.22x10 ⁻¹²	5.79x10 ⁻¹¹
	DTA ⁺	1.43x10 ⁻¹⁰	4.91x10 ⁻¹¹	9.24x10 ⁻¹⁰
	BMIM ⁺	1.70x10 ⁻¹¹	3.50x10 ⁻¹²	2.16x10 ⁻¹⁰
<i>Nafion</i> ® - 212	H ⁺	1.96x10 ⁻¹¹	8.05x10 ⁻¹²	6.23x10 ⁻¹¹
	TMPA ⁺	4.68x10 ⁻¹²	1.94x10 ⁻¹²	4.93x10 ⁻¹²
	DTA ⁺	3.91x10 ⁻¹¹	1.25x10 ⁻¹¹	1.41x10 ⁻¹⁰
	BMIM ⁺	1.29x10 ⁻¹¹	4.50x10 ⁻¹²	8.05x10 ⁻¹¹

3.5 Propriedades mecânicas

Como foi referido anteriormente, o *Nafion*® é um polímero que possui duas regiões distintas na sua estrutura, uma mais hidrofílica (que contém os *clusters*), responsável pela condutividade protónica e pela hidratação da membrana, e outra mais hidrofóbica associada ao esqueleto de *PTFE* (Politetrafluoroetileno) e responsável pela estabilidade mecânica da membrana. Tendo isto em atenção, é de todo o interesse que, com a modificação das membranas de *Nafion*® através da incorporação dos catiões de líquidos iónicos, as membranas modificadas possuam no mínimo a mesma resistência mecânica se não superior. Assim, as propriedades mecânicas das membranas foram estudadas efectuando ensaios de extensão e perfuração.

3.5.1 Ensaios de extensão

Como foi descrito na secção 2.2.5, os parâmetros obtidos pelo texturómetro, foram a força (*Newton* – N), em função da distância percorrida (mm) pela sonda, até ao momento da ruptura. Esses resultados foram posteriormente tratados, onde se determinou a tensão e o alongamento na ruptura. Obteve-se, uma curva de onde se pode calcular o valor do Módulo de *Young*, para cada membrana. É de salientar que no caso das membranas de *Nafion*® - 117, modificadas e não modificadas, não se apresentam resultados de testes de extensão, uma vez que seria necessário um texturómetro com capacidade superior a 50 N (*Newton*).

Na figura 3.6 encontram-se as curvas de Tensão-Alongamento, para as quatro membranas testadas.

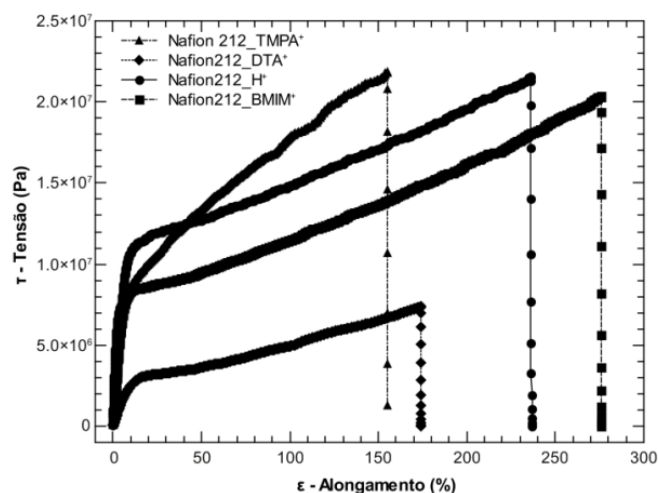


Figura 3.6 Exemplos de curvas de tensão-deformação, resultantes dos ensaios de extensão, das membranas de *Nafion®* - 212 modificadas e não modificadas

Todas as curvas apresentam o mesmo perfil: uma primeira parte linear, referente à deformação elástica, a partir da qual é possível calcular o módulo de elasticidade (Módulo de *Young*), seguida de uma tensão de cedência, na qual se inicia uma zona de deformação plástica (irreversível) que termina no ponto de ruptura. No entanto, verifica-se que as curvas não são coincidentes, pelo que se pode concluir que a introdução dos catiões de líquidos iónicos na matriz polimérica alterou as propriedades mecânicas das membranas, e que esta alteração é dependente do tipo de catião incorporado.

Na Tabela 3.7. são apresentados os valores do Módulo de *Young*, tensão na ruptura e alongamento na ruptura para as várias membranas estudadas.

Tabela 3.7 Propriedades mecânicas: ensaios de extensão

	Catão	Módulo de <i>Young</i> (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
<i>Nafion®</i> - 212	H ⁺	173±0.12	20±0.22	205±45
	TMPA ⁺	369±0.45	22.6±0.30	128±26
	DTA ⁺	32±0.03	9.6±0.32	230±80
	BMIM ⁺	118±0.20	17.6±0.39	267±12

Verifica-se que o Módulo de *Young* e a tensão na ruptura da membrana de *Nafion®* na sua forma protonada diminuíram significativamente com a incorporação do catião DTA⁺, imputando à membrana uma menor resistência mecânica. Este facto pode ser devido à natureza química do DTA⁺ (estrutura linear com uma cadeia alifática longa), que lhe confere afinidade para a fase densa hidrofóbica da membrana, possibilitando a sua acção como plastificante.

A incorporação do catião BMIM^+ também provocou uma diminuição do módulo de *Young* e da tensão na ruptura, mas de uma forma muito mais ligeira. Neste caso, as propriedades mecânicas da membrana resultante estão mais próximas das da membrana original. O catião BMIM^+ é constituído por uma cadeia alifática com menos átomos de carbono, pelo que tem um carácter menos hidrofóbico. Este facto poderá ter limitado a sua acção como plastificante.

Por outro lado, a incorporação do catião TPMA^+ aumentou significativamente a rigidez da membrana, dado que se observou um aumento do Módulo de *Young* e da tensão na ruptura. A membrana resultante tornou-se mais resistente quando submetida ao ensaio de extensão. O catião TPMA^+ é o menos linear de todos e com um menor carácter hidrofóbico. Estas características poderão ter desfavorecido a sua interacção com a zona hidrofóbica da membrana, não actuando como plastificante. A sua interacção com a membrana poderá ter-se limitado à zona hidrofílica e hidratada onde terá estabelecido interacções iónicas com os grupos sulfónico, imprimindo à membrana uma maior resistência à extensão. Numa escala atómica, a tensão elástica manifesta-se através de pequenas alterações no espaço interatómico e no comprimento das ligações intermoleculares, em que o Módulo de *Young* reflecte a resistência à separação dos átomos adjacentes (forças intermoleculares)^[43]. A incorporação de catiões na estrutura do *Nafion*®, que não interajam significativamente com a fase densa hidrofóbica, poderá aumentar o número de forças intermoleculares, pela substituição de um protão por um catião de natureza diferente.

Quanto mais rígido é um material, maior será a sua resistência em obedecer a uma deformação mecânica, portanto, será necessário aplicar maior tensão sobre o material, para que este deforme^[44]. Então, através dos resultados obtidos, a membrana incorporada com o catião TPMA^+ é a mais rígida das quatro membranas, pois é a que apresenta maior tensão na ruptura, seguindo a membrana não modificada, depois a membrana com o catião BMIM^+ , e finalmente a membrana incorporada com o DTA^+ .

É de salientar ainda, que como referido anteriormente na secção 2.2.5, estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente, não reflectindo por isso as propriedades mecânicas destas membranas à temperatura a que funcionaria uma célula de combustível. No entanto, é importante ter em mente que o Módulo de *Young* é um parâmetro que depende bastante da temperatura, diminuindo geralmente com o aumento de temperatura^[43].

Na tabela 3.8 está uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho, à temperatura ambiente, e os valores do fornecedor, com 50% de humidade relativa e a 23°C, das membranas de *Nafion*® na sua forma protonada.

Tabela 3.8 Comparação entre os valores das propriedades mecânicas fornecidos pela DuPont® (50%HR e a 23°C) e os resultados obtidos à temperatura ambiente.

Membrana	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Referência
<i>Nafion</i> ® - 212	172	20	205	Neste trabalho
<i>Nafion</i> ® - 212/LI	32-369	10-23	128-267	Neste trabalho
<i>Nafion</i> ® - 212	266	32	343	[12]
<i>Nafion</i> ® - 117	249	43	225	[25]

Comparando os dados do fornecedor com os resultados obtidos neste trabalho, observam-se diferenças significativas. Os testes realizados pelo fornecedor foram efectuados com uma humidade relativa de 50%, e os resultados apresentados neste trabalho, na secção da Termogravimetria (secção 3.2) para as 4 membranas (*Nafion*® - 212 não modificada e modificadas), sugerem que o teor em humidade fica aquém dos 50% (condição de teste da DuPont®). Este facto pode explicar as diferenças dos resultados obtidos com os do fornecedor.

Pelos resultados do fornecedor, e comparando o *Nafion*® -117 com o *Nafion*® - 212, percebe-se que a membrana de *Nafion*® - 117, é mecanicamente mais resistente que a de *Nafion*® - 212, sendo sensivelmente mais elástica (Módulo de *Young* inferior). Estes resultados, sugerem que o aumento de espessura confere alguma rigidez no *Nafion*® e ao mesmo tempo alguma elasticidade.

Comparando agora os resultados obtidos nas membranas de *Nafion*® - 212/LI com os do *Nafion*® - 212 do fornecedor, observa-se que a membrana contendo 50% de humidade alonga muito mais, revelando maior deformação plástica. Este facto indica que, as membranas de *Nafion*® - 212/LI são menos resistentes à deformação que a membrana de *Nafion*® - 212 com maior teor em água.

3.5.2 Ensaios de perfuração

Estes ensaios foram realizados conforme descrito na secção 2.2.5. Na generalidade as propriedades mecânicas das membranas quando sujeitas a uma tensão de compressão até à perfuração vão de encontro às observadas nos testes de extensão. Verificou-se que existem diferenças significativas que variam consoante o tipo de catião incorporado. É de salientar que nestes testes, a espessura da membrana tem um maior impacto nos resultados do que nos testes de extensão. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.9.

Tabela 3.9 Resultados obtidos nos ensaios de perfuração

	Catião	Espessura (μm)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
<i>Nafion</i> [®] - 212	H ⁺	54.4 \pm 3.9	2.47 \pm 0.03	19.0 \pm 0.5
	TMPA ⁺	56.1 \pm 4.2	3.73 \pm 0.12	22.5 \pm 0.3
	DTA ⁺	85.0 \pm 5.0	2.39 \pm 0.16	61.3 \pm 2.9
	BMIM ⁺	57.6 \pm 5.1	2.43 \pm 0.05	31.4 \pm 1.6
<i>Nafion</i> [®] - 117	H ⁺	181.1 \pm 4.2	8.57 \pm 0.24	31.2 \pm 0.7
	TMPA ⁺	193.3 \pm 3.5	10.33 \pm 0.17	27.3 \pm 2.7
	DTA ⁺	212.2 \pm 5.1	6.39 \pm 0.07	43.2 \pm 0.4
	BMIM ⁺	200.6 \pm 4.6	6.78 \pm 0.35	38.1 \pm 6.4

As membranas modificadas com o catião DTA⁺ são as que apresentam menor tensão na ruptura, apesar das amostras testadas possuírem uma espessura superior às amostras das restantes membranas. Mais uma vez é notória a menor resistência mecânica destas membranas face à membrana não modificada. Por outro lado, a incorporação do catião TMPA⁺ tornou a membrana mais rígida quando submetida à perfuração, registando-se um aumento da tensão na ruptura acompanhado por uma diminuição do alongamento na ruptura.

Para todas as membranas modificadas, nos ensaios de perfuração foi mais evidente um aumento da deformação plástica face às membranas não modificadas, ilustrado pelo aumento do alongamento na ruptura.

3.6 Relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio (H-NMR)

Os ensaios de H-NMR foram realizados conforme descrito na secção 2.2.6, e tiveram como objectivo determinar se a mobilidade protónica é afectada nas membranas de *Nafion*[®] pela incorporação de catiões de líquidos iónicos. Para além disso, pretendia-se determinar variações no coeficiente de difusão nas membranas de *Nafion*[®] a diferentes temperaturas (entre 30 – 80°C). Esta técnica permite determinar os tempos de relaxação protónica *spin*-rede (T_1), na matriz do *Nafion*[®], ao aplicar um campo magnético numa gama de frequências entre 10 kHz e 90 MHz, como referido anteriormente (secção 2.2.6).

A relaxação *spin*-rede depende da interacção dipolar entre os *spins* dos núcleos de hidrogénio. Esta interacção dipolar pode ser intra e intermolecular e é afectada pelos movimentos das

moléculas ^[31]. Portanto, quando se aplica um pulso, os prótons irão “reagir” a esse pulso de *rf* (rádio frequência), o sistema de *spins* dos prótons do hidrogénio absorvem energia durante o tempo de duração do pulso, voltando posteriormente à sua situação de equilíbrio através do processo de relaxação *spin*-rede. Então, o tempo de relaxação protónica não é nada mais do que o tempo que os *spins* nucleares dos prótons dos núcleos de hidrogénio, absorvidos na matriz do *Nafion*®, levam a recuperar a sua situação inicial. No entanto, é necessário considerar que a membrana do *Nafion*® constitui um ambiente complexo, com *clusters* onde se podem encontrar prótons associados aos grupos SO_3^- e das moléculas de água. No caso das membranas modificadas por incorporação de catiões de líquidos iónicos, ainda estão presentes os prótons desses catiões.

Na figura 3.7, está representada a dispersão da relaxação *spin*-rede ($R_1=1/T_1$) para uma gama de frequências de *Larmor* entre 10 kHz e 8 MHz, à temperatura ambiente, para a membrana de *Nafion*® - 112 na sua forma protonada, obtidos por Neves *et al* ^[31]. Neves *et al* concluiu que a variação observada é associada a todos os núcleos de hidrogénio presentes na membrana, e que no *Nafion*® na sua forma protonada, a variação observada depende somente dos prótons de hidrogénio das moléculas de água, e dos prótons de hidrogénio dos contra-íões dos grupos sulfónico (SO_3^-) que se encontram nos *clusters*. Os resultados de R_1 obtidos (entre 10 e 35 s^{-1}) são comparativamente bastante maiores que a variação da relaxação característica da água, 0.3 s^{-1} ^[45], sendo por isso, um resultado compatível com o grau de confinamento em que se encontram os prótons de hidrogénio na membrana de *Nafion*®/ H^+ ^[31].

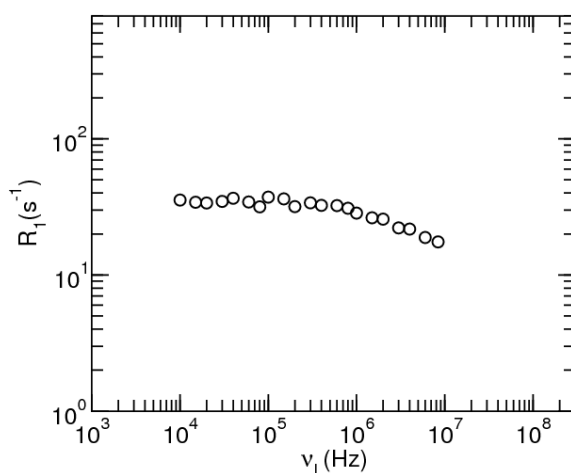


Figura 3.7 Relaxação *spin*-rede do próton (s^{-1}) em função da frequência de *Larmor* (Hz) para o *Nafion*® - 112/ H^+ à temperatura ambiente ^[31].

Ainda relativamente aos dados representados na figura 3.7, nas frequências mais baixas, não existe praticamente variação da relaxação com a frequência. Isto significa, em geral, que não se detectaram os movimentos lentos das moléculas. No entanto, na gama mais alta de frequências

de *Larmor*, a partir de 4 MHz, registou-se uma ligeira descida. Essa descida está associada aos movimentos rápidos dos prótons dentro dos *clusters* da membrana. Esta situação é característica de um ambiente em que as moléculas encontram-se confinadas, mas onde se verificam movimentos de difusão e rotação, relativamente independentes da influência das paredes de confinamento ^[31].

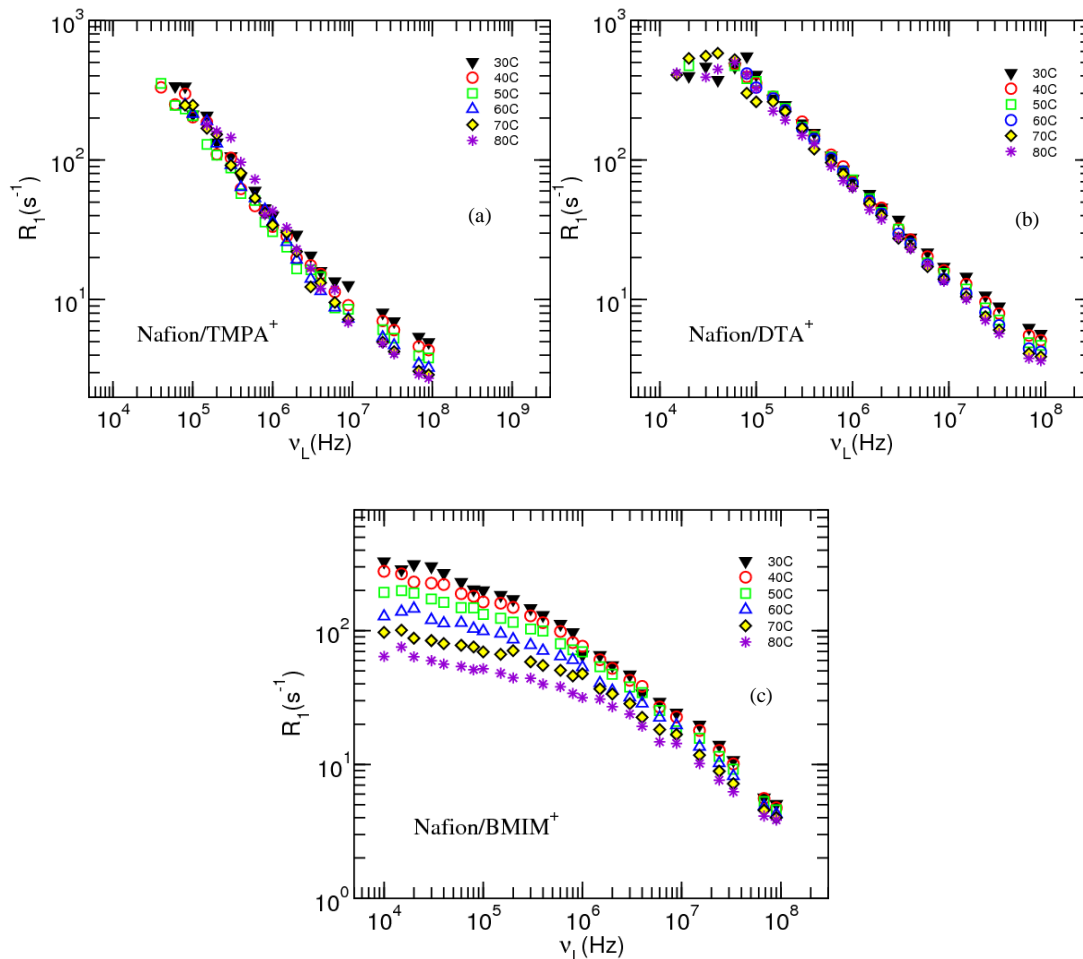


Figura 3.8 Dependência da frequência da relaxação *spin-rede* do protão com a temperatura: (a) *Nafion*® - 212/TMPA⁺; (b) *Nafion*® -212/DTA⁺; (c) *Nafion*® -212/BMIM⁺.

Na figura 3.8, estão representados os resultados obtidos neste trabalho, sobre a variação da relaxação *spin-rede* do protão em função da frequência de *Larmor*, entre 10KHz e 90MHz, para as membranas de *Nafion*® - 212 modificadas, por incorporação de catiões de líquidos iónicos. Cada representação de conjunto de dados corresponde a uma determinada temperatura, entre 30°C e 80°C. Observando a figura 3.8, verifica-se que existem diferenças significativas entre as membranas modificadas e a membrana de *Nafion*® na sua forma protonada (Figura 3.7). Observa-se que, em toda a gama de frequências estudada, existe variação da relaxação, sugerindo a presença, quer de movimentos lentos, quer de movimentos rápidos das moléculas, como anteriormente descrito por Neves *et al* ^[31]. Este comportamento resulta do facto da

relaxação, observada nas membranas de *Nafion*® modificadas, depender principalmente dos movimentos dos cátions dos líquidos iónicos incorporados.

Relativamente à membrana de *Nafion*® incorporada com o catião BMIM^+ , verifica-se também que os valores de R_1 , na gama de baixas frequências, diminuem com o aumento de temperatura, sugerindo que à medida que a temperatura aumenta, os movimentos moleculares apresentam tempos de correlação mais lentos.

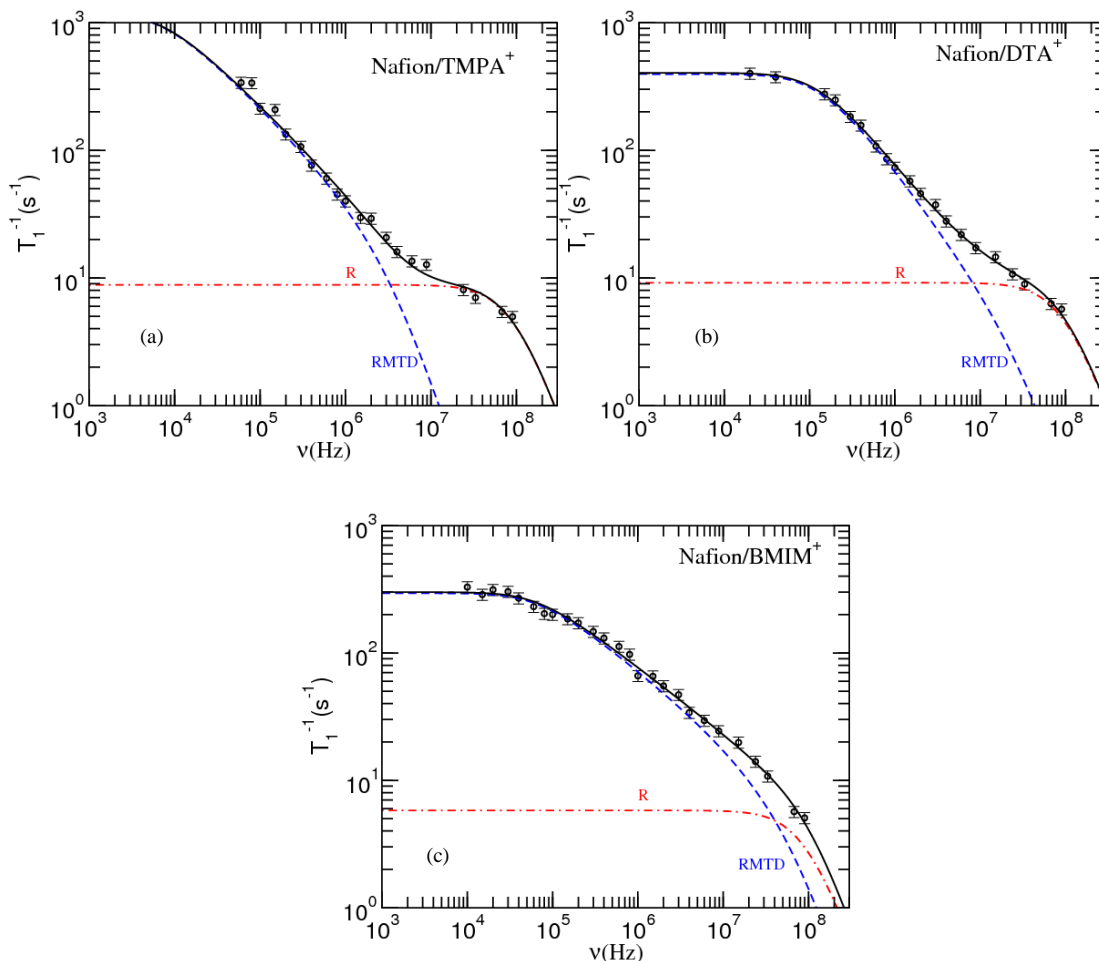


Figura 3.9 Ajustes nos resultados da variação da relaxação *spin-rede* em função da frequência de Larmor ($T=30^\circ\text{C}$): (a) *Nafion*® - 212/ TMPA^+ ; (b) *Nafion*® - 212/ DTA^+ ; (c) *Nafion*® - 212/ BMIM^+ .

Na figura 3.9 estão representados exemplos das curvas dos ajustes dos pontos experimentais da relaxação *spin-rede* do protão de hidrogénio, para as três membranas de *Nafion*® - 212 incorporadas com cátions de líquidos iónicos, a 30°C . A curva a vermelho, representa o modelo que tem em conta a contribuição das rotações/reorientações rápidas dos protões (ver equação 2.7, secção 2.2.6), enquanto que a curva a azul, representa o modelo para os movimentos lentos dos protões (ver equação 2.8, secção 2.2.6). A curva de ajuste resultante é dada pela soma das duas contribuições, da seguinte forma:

$$R_1 = (R_1)^R + (R_1)^{RMTD}$$

Equação 3.1 ^[31]

Como se pode observar na figura 3.9, o modelo considerado (representado pela curva a preto) está bem ajustado aos pontos experimentais.

Uma vez efectuados os ajustes, foi possível determinar vários parâmetros que permitem estimar, para cada membrana modificada, o coeficiente de difusão das moléculas que contêm hidrogénio, em função da temperatura. Na tabela 3.10 encontram-se os valores dos parâmetros obtidos, à temperatura de 30°C. No anexo 5, está uma tabela com todos os parâmetros a todas as temperaturas.

Tabela 3.10 Parâmetros calculados através dos ajustes para as membranas de *Nafion*® - 212 modificadas a T=30°C

Catião	DTA ⁺	TMPA ⁺	BMIM ⁺
p	0.89 ±0.02	0.65±0.007	0.5±0.03
A ₀	121.45	0.29	0.27
$\omega_{c\ min}/(2\pi)$ (10 ³ Hz)	170.67	10	94.99
$\omega_{c\ máx}/(2\pi)$ (10 ⁶ Hz)	60.71	7.07	132.76
τ_c (10 ⁻⁹ s)	0.94	0.98±0.17	0.98±0.31
$(R_1)_0^{R+SD}$ (s ⁻¹)	9.17 ±1.07	8.84±0.86	5.81±1.07
l _{min} (10 ⁻⁹ m)	1.82	0.72	1.02
l _{máx} (10 ⁻⁹ m)	34.33 ±13.08	19.15	38.13±4.60
D (10 ⁻¹¹ m ² /s)	31.59 ±21.03	0.58±0.15	21.70±2.01

Na figura 3.10, encontra-se representado o coeficiente de difusão (m²/s) em função da temperatura (°C), obtido através dos ajustes das medidas mencionados anteriormente aos resultados de relaxação *spin*-rede, para os três tipos de membranas incorporadas com catiões de líquidos iónicos. Encontra-se ainda no anexo 5, uma tabela com todos os valores de coeficiente de difusão obtidos. Para a membrana de *Nafion*® - 212/TMPA⁺, não se verifica dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. Isto pode dever-se ao facto desta membrana ser muito confinada, onde as moléculas de água, catiões TMPA⁺ e protões, se encontram muito estruturados nos *clusters*, tal como foi descrito anteriormente na secção de Termogravimetria (secção 3.2).

Em relação à membrana *Nafion*® - 212/DTA⁺, verifica-se também uma fraca dependência do coeficiente de difusão com a temperatura, no entanto a 80°C, há uma ligeira subida no valor do coeficiente de difusão. Esta situação pode dever-se à possibilidade de ter ocorrido alteração na estruturação dos catiões, talvez por um aumento dos *clusters* ou por um rearranjo no

posicionamento dos cátions, criando mais espaço entre os elementos, provocando maior liberdade de movimentos. No que diz respeito à membrana de *Nafion*® - 212/BMIM⁺, observa-se uma ligeira dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. Como foi descrito na secção anterior (secção 3.2), esta membrana perde alguma água à medida que se aumenta a temperatura, em que essa perda se torna mais significativa a partir dos 60°C. Como se pode constatar na figura 3.10, esta situação é coincidente com a subida registada no valor do coeficiente de difusão. Portanto torna-se necessário efectuar estudos complementares, de forma a clarificar a correlação entre a variação do coeficiente de difusão e a variação do teor de água da membrana de *Nafion*® - 212/BMIM⁺.

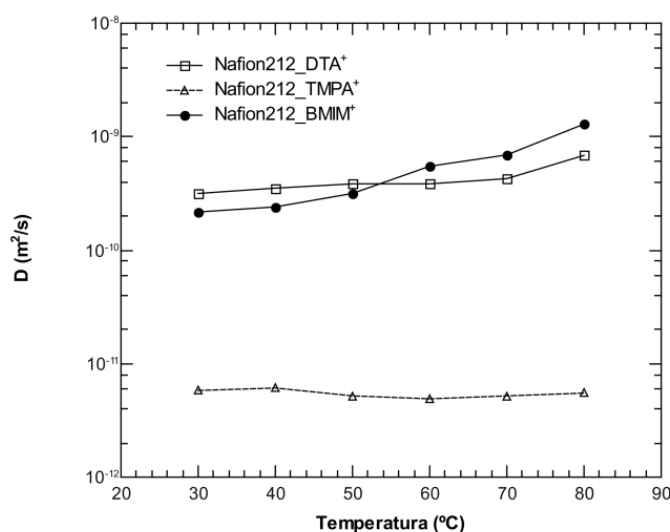


Figura 3.10 Coeficiente de difusão (m^2/s) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para as membranas de *Nafion*® - 212 incorporadas com cátions de líquidos iónicos.

4 Conclusão

Foi demonstrado neste trabalho que através da modificação das membranas de *Nafion*®, por incorporação de diferentes concentrações de catiões de líquidos iónicos, obtêm-se materiais que apresentam potencial para aplicação em células de combustível de metanol (*DMFC*).

Recorreu-se à análise por termogravimetria para determinar a estabilidade das membranas com o aumento de temperatura (30 a 150°C). Concluiu-se que a estabilidade térmica das membranas modificadas depende do tipo de catião incorporado, onde se verificou que as membranas que apresentam maior estabilidade a altas temperaturas são as incorporadas com o catião TMPA^+ . Foi demonstrado, que as membranas de *Nafion*® incorporadas com catiões de líquidos iónicos apresentam melhorias de estabilidade térmica face às membranas de *Nafion*® na sua forma protonada, devido a uma maior retenção de água, o que poderá ser explicado pelo facto da água presente nas membranas de *Nafion*® modificadas com catiões de líquidos iónicos se encontrar mais estruturada.

Efectuaram-se estudos de permeação ao metanol e de permeação aos gases (O_2 , N_2 e CO_2), nas membranas de *Nafion*® modificadas, onde se observaram melhorias face às membranas não modificadas, uma vez que exibem menor permeabilidade ao metanol e aos gases (puros e humidificados). Os resultados dos ensaios de permeação ao metanol, sugerem que o aumento de volume de catião incorporado favorece a redução da permeabilidade, e que a quantidade de água presente nos *clusters*, é também um factor a ter em consideração na redução da permeabilidade. Foi ainda demonstrado que a membrana de *Nafion*® - 212 incorporada com o catião DTA^+ , é a que apresenta menor permeabilidade ao metanol (1 M).

Os resultados obtidos, nos ensaios de permeação aos gases (puros e humidificados), demonstraram que as membranas de *Nafion*® modificadas são menos permeáveis face às membranas de *Nafion*® na sua forma protonada, e também sugerem que o nível de confinamento, estruturação e envolvimento em processos de solvatação dos catiões incorporados nas membranas de *Nafion*®, desempenha um papel importante na redução da permeabilidade. Foi demonstrado que a permeabilidade ao dióxido de carbono, é superior à dos outros gases, podendo dever-se a efeitos de solubilidade, enquanto que para o azoto e o oxigénio a sua permeabilidade tem uma forte contribuição difusional, obtendo-se menores valores de permeabilidade para o azoto. Foi ainda possível determinar que a membrana de *Nafion*® incorporada com o catião TMPA^+ é a que apresenta menores valores de permeabilidade aos gases puros e humidificados.

Relativamente aos resultados obtidos nos ensaios efectuados às propriedades mecânicas das membranas de *Nafion*® modificadas, foi demonstrado que ocorrem alterações com a incorporação dos catiões de líquidos iónicos. Verificou-se que as propriedades mecânicas do *Nafion*® estão directamente dependentes do tipo de catião incorporado (tamanho, geometria, polaridade). No caso das membranas incorporadas com o catião TMPA^+ , foi verificado que a sua incorporação conduziu a um aumento da rigidez da membrana, promovendo uma maior resistência mecânica à deformação. No caso das membranas incorporadas com os catiões DTA^+ e BMIM^+ , estas revelaram ser menos resistentes que a membrana de *Nafion*® não modificada.

Foi ainda possível determinar através da relaxação *spin*-rede do protão de hidrogénio (H-NMR), o efeito que a incorporação dos catiões promove na mobilidade protónica das membranas de *Nafion*® modificadas. Os resultados sugerem que a membrana de *Nafion*®/ TMPA^+ , possui um ambiente mais confinado e estruturado, que as membranas de *Nafion*® incorporadas com os catiões DTA^+ e BMIM^+ , uma vez que o seu coeficiente de difusão é significativamente inferior. Nas membranas de *Nafion*® incorporadas com os catiões DTA^+ e TMPA^+ , verificou-se que a mobilidade protónica apresenta pequenas variações com a temperatura, já não é o caso da membrana incorporada com o catião BMIM^+ , onde se revela uma maior dependência com a temperatura.

É possível afirmar que a membrana de *Nafion*® incorporada com o catião TMPA^+ possui menor permeabilidade aos gases puros e húmidos, maior resistência mecânica e térmica, e menor dependência da temperatura na mobilidade protónica. Deste modo, é possível afirmar que entre as três membranas modificadas, esta é a que reúne as características que se aproximam ao compromisso entre a permeabilidade metanol e gases, estabilidade térmica e mobilidade protónica para aplicação em células de combustível de metanol.

5 Trabalho Futuro

Este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de membranas para aplicação em células de combustível de metanol a altas temperaturas, através da modificação de membranas de *Nafion*® por incorporação com catiões de líquidos iónicos, tendo sido por isso realizados vários testes de caracterização, para aferir sobre o efeito da incorporação dos catiões. No entanto, a partir dos resultados obtidos, foi possível identificar que existe mais trabalho a explorar. Desta forma, seguem-se as seguintes recomendações para trabalho futuro.

Em primeiro lugar, seria interessante a realização de ensaios de propriedades mecânicas, estudos de permeação ao metanol e aos gases, a altas temperaturas, uma vez que o desenvolvimento destas membranas visa a sua aplicação em células de combustível de metanol a altas temperaturas (acima de 80°C).

Em segundo lugar, mas não menos importante, seria a realização de ensaios em células de combustível de metanol com as membranas modificadas, para avaliar o seu desempenho.

Por último, sugere-se que sejam realizados ensaios para aferir sobre a mobilidade protónica nas membranas modificadas na presença de campo eléctrico, e estudos complementares, relativos à correlação entre a variação do coeficiente de difusão e a variação do teor de água da membrana de *Nafion*® - 212/BMIM⁺.

6 Bibliografia

- [1] <http://timeforchange.org/> (último acesso a 2/11/2011).
- [2] <http://ptsoft.net/vastro/referencia/estufa/aquecimento/aquecimento.html> (último acesso a 2/11/2011).
- [3] Hoogers, G. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, LLC. Estados Unidos da América, 2003.
- [4] Zaidi, S.M. and Matsuura, T. *Polymer Membrane for Fuel Cells*. Springer Science + Business Media, LLC. New York, 2009.
- [5] Zhao, T.S., Kreuer, K.-D., and Nguyen, T.V. *Advances in Fuel Cells*. First ed. Vol. 1. Elsevier, Ltd. Grã-Bretanha, 2007.
- [6] Herring, A.M., Zawodzinski, T.A., and Hawrock, S.J. *Fuel Cell Chemistry and Operation*. American Chemistry Society. Washington, 2010.
- [7] Laboratory, N.E.T. and Energy, U.S.D.o. *Fuel Cell Handbook*. 7th ed, ed. N.E.T. Laboratory and U.S.D.o. Energy. E. G. & g. Technical Services, Inc. Morgantown, 2004.
- [8] Fuchs, E.F. and Masoum, M.A.S. *Power Conversion of Renewable Energy Systems*. Springer Science+Business Media, LLC. New York, 2011.
- [9] Haile, S.M. *Fuel cell materials and components*. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.
- [10] Anne-Claire, D. *Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(3): p. 289-327.
- [11] Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A.A. *Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review*. Journal of Membrane Science, 2005. **259**(1-2): p. 10-26.
- [12] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc201.pdf (último acesso a 2/11/2011).
- [13] Mauritz, K.A. and Moore, R.B. *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
- [14] Vasquez, L.O. *Fuel cell research trends*. Nova Science Publishers. New York, 2007.
- [15] Deluca, N.W. and Elabd, Y.A. *Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. **44**(16): p. 2201-2225.
- [16] Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H., and Zhang, J. *A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(2): p. 221-238.

- [17] Kim, H. and Chang, H. *Organic/inorganic hybrid membranes for direct methanol fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2007. **288**(1-2): p. 188-194.
- [18] Schafer, T., Paolo, R.E.D., Franco, R., and Crespo, J.G. *Elucidating interactions of ionic liquids with polymer films using confocal Raman spectroscopy*. Chemical Communications, 2005(20): p. 2594-2596.
- [19] Banaszak, R.A., Arbaugh, S.A., Steffee, E.D., and Pyati, R. *Investigation of methanol permeability and ionic conductivity of EMI+-doped nafion membranes*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(7): p. A1020-A1023.
- [20] Neves, L.A., Coelho, I.M., and Crespo, J.G. *Methanol and gas crossover through modified Nafion membranes by incorporation of ionic liquid cations*. Journal of Membrane Science, 2010. **360**(1-2): p. 363-370.
- [21] Schmidt, C., Glueck, T., and Schmidt-Naake, G. *Modification of Nafion membranes by impregnation with ionic liquids*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(1): p. 13-22.
- [22] Neves, L., Dabek, W., Coelho, I.M., and Crespo, J.G. *Design of new selective Nafion membranes using room temperature ionic liquids*. Desalination, 2006. **199**(1-3): p. 525-526.
- [23] Neves, L.A. *Membrane Design and Characterisation by Incorporation of Ionic Liquids*. 2010, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
- [24] Neves, L.A., Benavente, J., Coelho, I.M., and Crespo, J.G. *Design and characterisation of Nafion membranes with incorporated ionic liquids cations*. Journal of Membrane Science, 2010. **347**(1-2): p. 42-52.
- [25] http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/assets/downloads/dfc101.pdf (último acesso a 2/11/2011).
- [26] <http://www.acdlabs.com> (último acesso a 2/11/2011).
- [27] <http://avogadro.openmolecules.net> (último acesso a 2/11/2011).
- [28] Poling, B.E., Prausnit, J.M., and O'Connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th ed. McGraw-Hill Professional. Estado Unidos da América, 2001.
- [29] Cussler, E.L. *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*. 3th ed. Cambridge University Press. New York, 2007.
- [30] Chanda, M. and Roy, S.K. *Plastics Technology Handbook*. 4th ed. CRC Press. 2007.
- [31] Neves, L.A., Sebastiao, P.J., Coelho, I.M., and Crespo, J.G. *Proton NMR Relaxometry Study of Nafion Membranes Modified with Ionic Liquid Cations*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(27): p. 8713-8723.
- [32] Sebastiao, P.J., Sousa, D., Ribeiro, A.C., Vilfan, M., Lahajnar, G., Seliger, J., and Zumer, S. *Field-cycling NMR relaxometry of a liquid crystal above T(NI) in mesoscopic confinement*. Physical Review E, 2005. **72**(6).

- [33] Vilfan, M., Apih, T., Sebastiao, P.J., Lahajnar, G., and Zumer, S. *Liquid crystal 8CB in random porous glass: NMR relaxometry study of molecular diffusion and director fluctuations*. Physical Review E, 2007. **76**(5).
- [34] Ahmad, H., Kamarudin, S.K., Hasran, U.A., and Daud, W.R.W. *A novel hybrid Nafion-PBI-ZP membrane for direct methanol fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(22): p. 14668-14677.
- [35] Chen, L.-C., Yu, T.L., Lin, H.-L., and Yeh, S.-H. *Nafion/PTFE and zirconium phosphate modified Nafion/PTFE composite membranes for direct methanol fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2008. **307**(1): p. 10-20.
- [36] Lin, H.-L., Wang, S.-H., Chiu, C.-K., Yu, T.L., Chen, L.-C., Huang, C.-C., Cheng, T.-H., and Lin, J.-M. *Preparation of Nafion/poly(vinyl alcohol) electro-spun fiber composite membranes for direct methanol fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2010. **365**(1-2): p. 114-122.
- [37] Lin, J., Wycisk, R., and Pintauro, P.N. *Modified Nafion as the Membrane Material for Direct Methanol Fuel Cells - Polymer Membrane for Fuel Cells*, S.M.J. Zaidi and T. Matsuura, Editors. 2009, Springer US. p. 341-359.
- [38] Hasani-Sadrabadi, M.M., Dashtimoghadam, E., Majedi, F.S., Kabiri, K., Solati-Hashjin, M., and Moaddel, H. *Novel nanocomposite proton exchange membranes based on Nafion® and AMPS-modified montmorillonite for fuel cell applications*. Journal of Membrane Science, 2010. **365**(1-2): p. 286-293.
- [39] Silva, V.S., Ruffmann, B., Vetter, S., Boaventura, M., Mendes, A.M., Madeira, L.M., and Nunes, S.P. *Mass transport of direct methanol fuel cell species in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(18): p. 3699-3706.
- [40] Drioli, E., Regina, A., Casciola, M., Oliveti, A., Trotta, F., and Massari, T. *Sulfonated PEEK-WC membranes for possible fuel cell applications*. Journal of Membrane Science, 2004. **228**(2): p. 139-148.
- [41] http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html?mobile=false (último acesso a 2/11/2011).
- [42] Lue, S.J. and Shieh, S.-J. *Water States in Perfluorosulfonic Acid Membranes Using Differential Scanning Calorimetry*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2008. **48**(1): p. 114-127.
- [43] Callister, W.D. and Rethwisch, D.G. *Materials Science and Engineering - An Introduction*. 8th ed. John Wiley & Sons, Inc. USA, 2010.
- [44] Bicerano, J. *Prediction of polymer properties*. 3th ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.
- [45] Perrin, J.-C., Lyonnard, S., Guillermo, A., and Levitz, P. *Water dynamics in ionomer membranes by field-cycling NMR relaxometry*. Magnetic Resonance Imaging, 2007. **25**(4): p. 501-504.
- [46] Atkins, P. and Paula, J.d. *Physical chemistry*. 8th ed. Oxford University Press. 2006.

7 Anexos

Anexo 1

No método de incorporação dos cátions, foi medida a condutividade da solução que contém o catião do líquido iónico e a membrana de *Nafion*® para calcular o grau de incorporação. Desta forma, foram registados os valores de condutividade ao longo do tempo de contacto. Sabendo os valores das condutâncias molares das espécies que trocam (protões e cátions), efectuou-se o seguinte balanço de massas:

$$\text{Para } t = 0 \quad K_1 = (\Lambda_m * C)_{A^+} + (\Lambda_m * C)_{B^-}$$

$$\text{Para } t = t \quad K_2 = (\Lambda_m * C)_{B^-} + (\Lambda_m * (C - x))_{A^+} + (\Lambda_m * x)_{H^+}$$

De forma a escrever as duas equações em função da variação da condutividade, obtém-se a seguinte equação:

$$K_2 - K_1 = (\Lambda_m * C)_{B^-} + (\Lambda_m * C)_{A^+} - (\Lambda_m * x)_{A^+} + (\Lambda_m * x)_{H^+} - [(\Lambda_m * C)_{A^+} + (\Lambda_m * C)_{B^-}]$$

Assumindo desprezável o termo que corresponde à variação de catião (A^+) presente em solução, obtém-se a equação seguinte:

$$(K_2 - K_1) = (\Lambda_m * x)_{H^+} \Leftrightarrow [H^+] = \frac{(K_2 - K_1)}{\Lambda_m H^+}$$

Onde $(K_2 - K_1)$ é a variação da condutividade num dado intervalo de tempo (mS/cm), $[H^+]$ é a concentração de protões (mol/cm³), e Λ_m a condutância molar do protão (mS.cm²/mol). A condutância molar do protão é um valor tabelado, sendo ele de 34.96 mS.m²/mol [46]. Assumindo que a quantidade de catião que incorporou é igual à quantidade de protão que saiu da membrana (em termos molares), pode calcular-se o grau de incorporação assumindo o valor de incorporação máximo de cada membrana.

Tabela 7.1 Grau de incorporação (em percentagem) dos diferentes catiões para as membranas de Nafion® modificadas

	Catão	Grau de Incorporação
<i>Nafion</i> ® - 112	BMIM ⁺	9%
	DTA ⁺	52%
	TMPA ⁺	60% (máximo)
<i>Nafion</i> ® - 117	BMIM ⁺	15%
	DTA ⁺	60%
	TMPA ⁺	66%

Anexo 2

Tabela 7.2 Permeabilidade ao metanol nas membranas de *Nafion*® - 212

<i>Nafion</i> ® - 212			
Catão	Grau de Incorporação (%)	Permeabilidade (m ² /s)	R ²
H ⁺	0	1.54x10 ⁻¹⁰	0.9898
TMPA ⁺	60	4.77x10 ⁻¹³	0.9909
DTA ⁺	52	1.90x10 ⁻¹³	0.9923
BMIM ⁺	9	7.32x10 ⁻¹²	0.9921

Tabela 7.3 Permeabilidade ao metanol nas membranas de *Nafion*® - 117

<i>Nafion</i> ® - 117			
Catão	Grau de Incorporação (%)	Permeabilidade (m ² /s)	R ²
H ⁺	0	6.64x10 ⁻¹²	0.9918
TMPA ⁺	66	3.18x10 ⁻¹²	0.9885
DTA ⁺	60	1.19x10 ⁻¹²	0.9807
BMIM ⁺	15	5.88x10 ⁻¹²	0.9961

Anexo 3

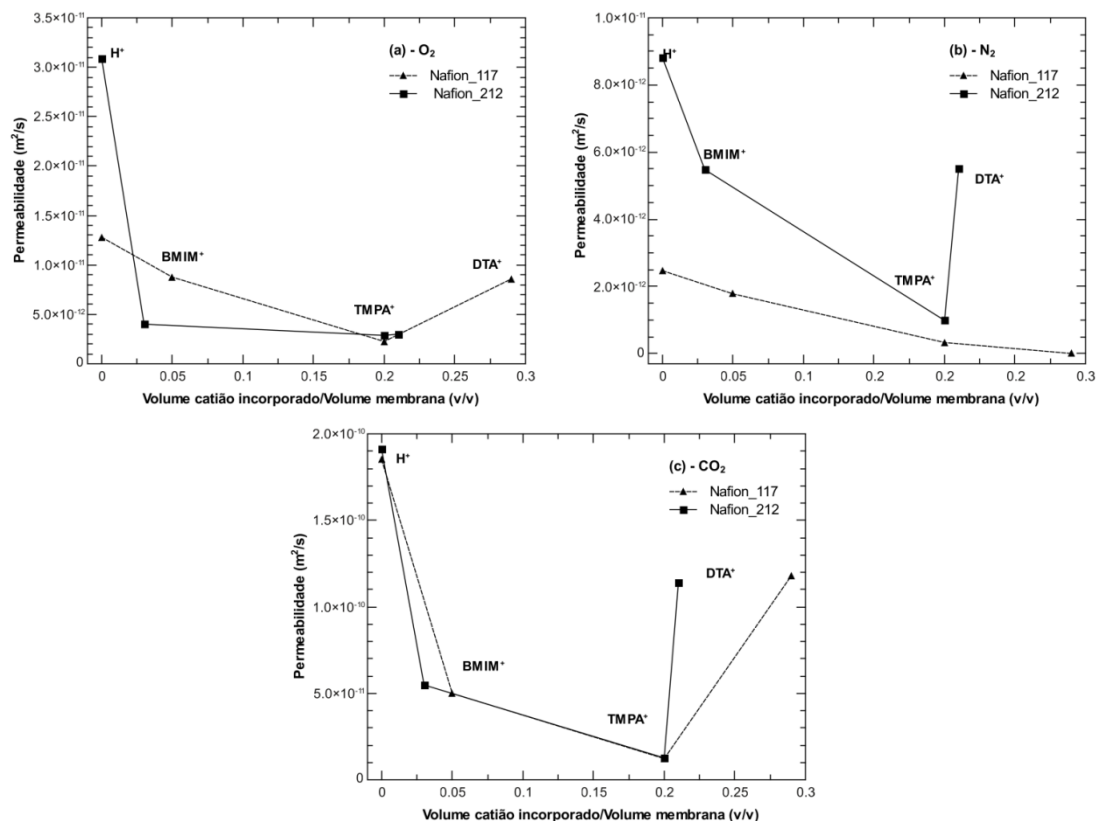


Figura 7.1 Permeabilidade aos gases em função do volume de catião incorporado/Volume de membrana (v/v):
(a) Oxigênio – O₂; (b) Azoto – N₂; (c) – Dióxido de Carbono – CO₂.

Tabela 7.4 Permeabilidade aos gases puros nas membranas Nafion®

Membrana	Catião	Permeabilidade aos gases puros (m²/s)		
		O ₂	N ₂	CO ₂
Nafion® - 117	H ⁺	1.28x10 ⁻¹¹	2.47x10 ⁻¹²	1.85x10 ⁻¹⁰
	TPA ⁺	2.25x10 ⁻¹²	3.31x10 ⁻¹³	1.22x10 ⁻¹¹
	DTA ⁺	8.58x10 ⁻¹²	3.69x10 ⁻¹⁵	1.18x10 ⁻¹⁰
	BMIM ⁺	8.76x10 ⁻¹²	1.78x10 ⁻¹²	4.99x10 ⁻¹¹
Nafion® - 212	H ⁺	3.09x10 ⁻¹¹	8.81x10 ⁻¹²	1.91x10 ⁻¹⁰
	TPA ⁺	2.87x10 ⁻¹²	9.89x10 ⁻¹³	1.26x10 ⁻¹¹
	DTA ⁺	3.00x10 ⁻¹²	5.51x10 ⁻¹²	1.14x10 ⁻¹⁰
	BMIM ⁺	4.00x10 ⁻¹²	5.48x10 ⁻¹²	5.48x10 ⁻¹¹

Anexo 4

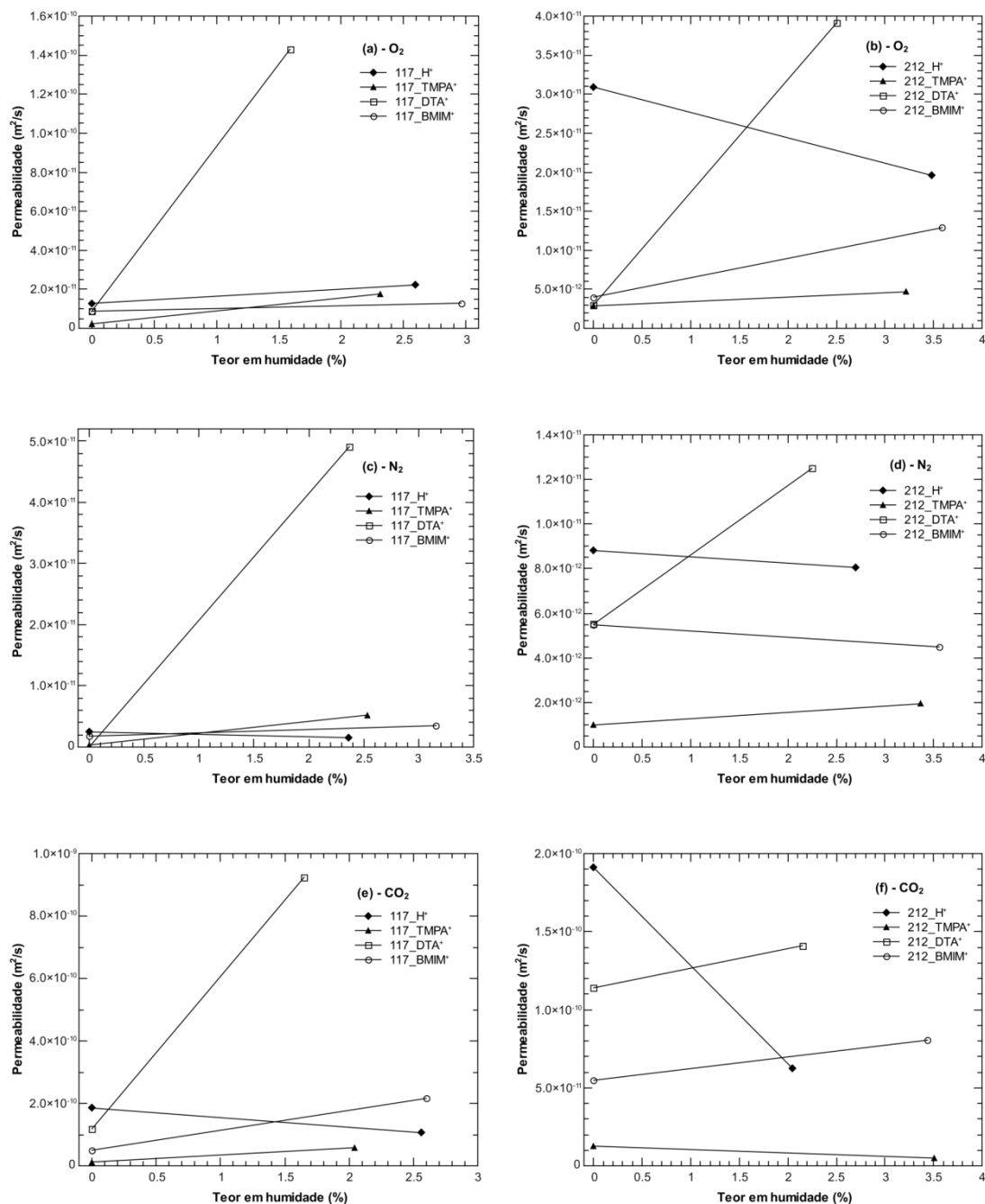


Figura 7.2 Permeabilidade aos gases em função do teor em humidade (%): (a) O₂ - Nafion® - 117; (b) O₂ - Nafion® - 212; (c) N₂ - Nafion® - 117; (d) N₂ - Nafion® - 212; (e) CO₂ - Nafion® - 117; (f) CO₂ - Nafion® - 212.

Anexo 5

Tabela 7.5 Parâmetros calculados através dos ajustes para a membrana de *Nafion*® - 212/DTA⁺ e *Nafion*® - 212/TMPA⁺

<i>Nafion</i> ® - 212/DTA ⁺						
T (°C)	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
p	0.89±0.02	0.90±0.03	0.89±0.03	0.89±0.03	0.89±0.03	0.88±0.01
A ₀	121.45	121.45	121.45	121.45	121.45	121.45
$\omega_{c \min}/(2\pi)$ (10 ³ Hz)	170.67	123.28	108.30	108.32	156.10	118.27
$\omega_{c \max}/(2\pi)$ (10 ⁶ Hz)	60.71	67.62	73.79	73.80	82.03	131.49
τ_c (10 ⁻⁹ s)	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
(R ₁) ₀ ^{R+SD} (s ⁻¹)	9.17±1.07	8±0.91	7.04±0.90	7.04±0.90	5.74±0.85	5.10
l _{min} (10 ⁻⁹ m)	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
l _{max} (10 ⁻⁹ m)	34.33±13.08	42.63±19.34	47.51±22.05	47.51±22.02	41.72±19.16	60.69±12.77
D (10 ⁻¹¹ m ² /s)	31.59±21.03	35.19±25.42	38.39±28.62	38.40±28.59	42.68±32.53	68.41±24.21
<i>Nafion</i> ® - 212/TMPA ⁺						
T (°C)	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
p	0.65±0.007	0.66±0.007	0.67±0.006	0.66±0.006	0.65±0.005	0.65±0.006
A ₀	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
$\omega_{c \min}/(2\pi)$ (10 ³ Hz)	10	10	10	10	10	10
$\omega_{c \max}/(2\pi)$ (10 ⁶ Hz)	7.07	7.54	6.44	6.04	6.41	6.81
τ_c (10 ⁻⁹ s)	0.98±0.17	0.91±0.16	0.94±0.16	0.92±0.16	0.99±0.17	1.05±0.19
(R ₁) ₀ ^{R+SD} (s ⁻¹)	8.84±0.86	7.24±0.66	6.44±0.57	5.50±0.57	5.15±0.50	5.06±0.58
l _{min} (10 ⁻⁹ m)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
l _{max} (10 ⁻⁹ m)	19.15	19.77	18.28	17.70	18.23	18.79
D (10 ⁻¹¹ m ² /s)	0.58±0.15	0.61±0.13	0.52±0.11	0.49±0.11	0.52±0.17	0.55±0.15

Tabela 7.6 Parâmetros calculados através dos ajustes para a membrana de *Nafion*® - 212/BMIM⁺

<i>Nafion</i> ® - 212/BMIM ⁺						
T (°C)	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
p	0.5±0.03	0.5±0.02	0.5±0.02	0.5±0.01	0.5±0.02	0.5±0.02
A ₀	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
$\omega_{c \min}/(2\pi)$ (10 ³ Hz)	94.99	143.43	199.58	241.65	421.88	522.66
$\omega_{c \max}/(2\pi)$ (10 ⁶ Hz)	132.76	147.08	193.36	335.73	422.84	789.69
τ_c (10 ⁻⁹ s)	0.98±0.31	0.88±0.34	0.67±0.4	1.25±0.55	0.86±0.57	1.21±0.55
(R _I) ₀ ^{R+SD} (s ⁻¹)	5.81±1.07	4.88±0.99	3.56±0.86	4.18±1.31	2.72±1.01	3.36±1.31
l _{min} (10 ⁻⁹ m)	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
l _{máx} (10 ⁻⁹ m)	38.13±4.60	32.66±4.12	31.75±4.07	38.02±6.10	32.29±5.31	39.65±8.85
D (10 ⁻¹¹ m ² /s)	21.70±2.01	24.04±2.46	31.60±3.44	54.87±8.14	69.10±10.98	129.06±29.15

Tabela 7.7 Coeficiente de difusão ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) entre 30°C e 80°C para as diferentes membranas de *Nafion*® - 212 incorporadas com cátions de líquidos iônicos.

D ($10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)			
T (°C)	DTA ⁺	TMPA ⁺	BMIM ⁺
30	31.59±21.03	0.58±0.15	21.70±2.01
40	35.19±25.42	0.61±0.13	24.04±2.46
50	38.39±28.62	0.52±0.11	31.60±3.44
60	38.40±28.59	0.49±0.11	54.87±8.14
70	42.68±32.53	0.52±0.17	69.10±10.98
80	68.41±24.21	0.55±0.15	129.06±29.15